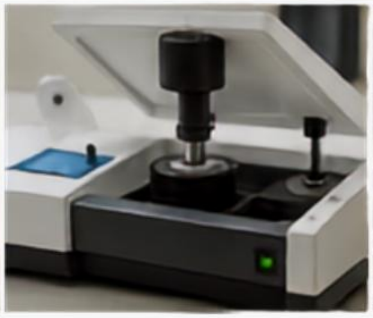
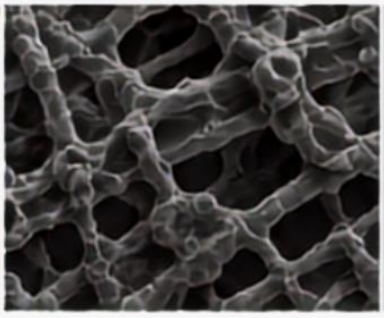
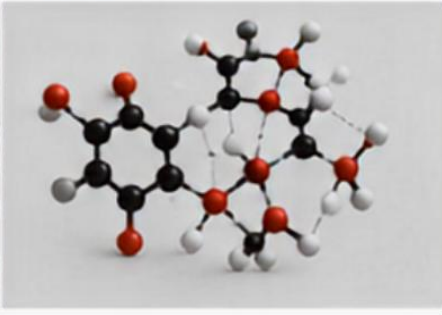
APRIMORAMENTO DA BIOSSORÇÃO DE PETRÓLEO POR FIBRAS DE COCO:

PRÉ-TRATAMENTOS, CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM DA SORÇÃO

Célia Karina Maia Cardoso
Ícaro Thiago Andrade Moreira
Olívia Maria Cordeiro de Oliveira
Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato







Editora Poisson

Célia Karina Maia Cardoso
Ícaro Thiago Andrade Moreira
Olívia Maria Cordeiro de Oliveira
Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato

Aprimoramento da biossorção de petróleo por fibras de coco:

Pré-tratamentos, caracterização e modelagem da sorção

1ª Edição

Belo Horizonte
Editora Poisson
2026

Editor Chefe: Dr. Darly Fernando Andrade

Conselho Editorial

Dr. Antônio Artur de Souza – Universidade Federal de Minas Gerais
MSc. Davilson Eduardo Andrade
Dra. Elizângela de Jesus Oliveira – Universidade Federal do Amazonas
MSc. Fabiane dos Santos
Dr. José Eduardo Ferreira Lopes – Universidade Federal de Uberlândia
Dr. Otaviano Francisco Neves – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
Dr. Luiz Cláudio de Lima – Universidade FUMEC
Dr. Nelson Ferreira Filho – Faculdades Kennedy
MSc. Valdiney Alves de Oliveira – Universidade Federal de Uberlândia

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C980a

Aprimoramento da biossorção de petróleo por fibras de coco: Pré-tratamentos, caracterização e modelagem da sorção / Célia Karina Maia Cardoso, Ícaro Thiago Andrade Moreira, Olívia Maria Cordeiro de Oliveira, Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato – Belo Horizonte MG: Editora Poisson, 2026. 55 p.

Formato: PDF
ISBN: 978-65-5866-707-0
DOI: 10.36229/978-65-5866-707-0
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia

1. Petróleo. 1. CARDOSO, Célia Karina Maia 2. MOREIRA, Ícaro Thiago Andrade 3. OLIVEIRA, Olívia Maria Cordeiro de 4. LOBATO, Ana Katerine de Carvalho Lima 5. Título

CDD-540

SÔNIA MÁRCIA SOARES DE MOURA – CRB 6/1896

O conteúdo deste livro está licenciado sob a Licença de Atribuição Creative Commons 4.0.
Com ela é permitido compartilhar o livro, devendo ser dado o devido crédito, não podendo ser utilizado para fins comerciais e nem ser alterada.

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

Esse e outros títulos podem ser baixados gratuitamente em www.poisson.com.br
Entre em contato pelo contato@poisson.com.br

Autores

Célia Karina Maia Cardoso

Doutora em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ-UFBA), mestre em Engenharia Química (PPEQ-UFBA) e graduada em Engenharia Química pela Universidade Salvador (UNIFACS). Atua em projetos de pesquisa e consultorias técnicas nas áreas de bioprocessos, remediação de áreas impactadas por derramamentos de petróleo, desenvolvimento de biossorventes de origem lignocelulósica e processos de Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCUS), com foco em soluções inovadoras e sustentáveis. Desenvolve pesquisas em modelagem cinética e de equilíbrio de sorção, caracterização de materiais biológicos, análise de componentes orgânicos e inorgânicos em ambientes naturais e petróleo, além da aplicação de biotecnologias voltadas à remediação ambiental e à mitigação das mudanças climáticas. É inventora de patentes relacionadas ao desenvolvimento de biossorventes para remediação de derramamentos de petróleo e autora de artigos científicos publicados em periódicos internacionais de elevado impacto científico. Integra a equipe do Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), participa de projetos de pesquisa voltados à remediação ambiental e ao desenvolvimento de soluções sustentáveis para ecossistemas costeiros, e é membro dos grupos de pesquisa BTS – Biogeoquímica de Ecossistemas Marinhos Tropicais e Soluções Baseadas na Natureza e Engenharia de Bioprocessos e Biomateriais.

Ícaro Thiago Andrade Moreira

Professor do Departamento de Oceanografia do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (UFBA), atua nas áreas de Biogeoquímica Marinha, Biotecnologia Marinha, Oceanografia Química e Poluição Marinha. É graduado em Ciências Biológicas, Mestre em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente e Doutor em Geociências. É Pesquisador PQ 1B do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Foi Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO/UFBA) entre 2022 e 2025, do qual é atualmente Vice-Coordenador, e coordena o Programa de Recursos Humanos PRH-36/UFBA, vinculado à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).Sua atuação científica concentra-se na geoquímica do petróleo e ambiental, biogeoquímica marinha e poluição de ecossistemas costeiros tropicais, investigando a distribuição, transformação e destino de contaminantes orgânicos e inorgânicos e suas interações com a biota e os diferentes compartimentos ambientais. Desenvolve pesquisas sobre intemperismo e comportamento do petróleo no ambiente marinho, resposta a derramamentos, bioacumulação e resiliência de ecossistemas costeiros, incluindo manguezais e ambientes recifais. Desenvolve e aplica biotecnologias marinhas e Soluções Baseadas na Natureza (SbN) voltadas à prevenção, mitigação e recuperação de ecossistemas marinhos, com ênfase em fitorremediação, biodegradação por microrganismos marinhos, biossorção e uso de microalgas para tratamento de efluentes e valorização de biomassa no contexto da bioeconomia circular. Suas pesquisas abrangem ainda carbono azul, mudanças climáticas e recuperação de ecossistemas marinhos e costeiros. Coordena e integra projetos financiados por agências de fomento e pelo setor de energia, incluindo CNPq, FINEP, CAPES e FAPESB, e mantém colaborações científicas nacionais e internacionais. É membro da Associação Latino-Americana de Geoquímica Orgânica (ALAGO) e integra redes internacionais de pesquisa. Possui ampla experiência na formação de recursos humanos, tendo orientado mais

de 20 mestres e mais 10 doutores, além de estudantes de iniciação científica e pesquisadores de pós-doutorado. Recebeu premiações nacionais e internacionais por trabalhos e contribuições no campo das biotecnologias marinhas e de inovação, com destaque para pesquisas voltadas à aplicação de processos biotecnológicos na recuperação e sustentabilidade de ambientes marinhos.

Olívia Maria Cordeiro de Oliveira

Possui Graduação e Mestrado em Geologia pela Universidade Federal da Bahia (1992 e 1995, respectivamente) e Doutorado em Geoquímica pela Universidade Federal Fluminense (2000). Ao longo de sua carreira, tem se dedicado à educação e popularização da ciência, atualmente ocupando o cargo de Coordenadora de Pesquisa da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PRPPG) da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e Coordenadora do Comitê Científico para o Monitoramento e Enfrentamento das Emergências Climáticas do Consórcio Nordeste. Como Professora Titular do Departamento de Geofísica e membro do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO)/UFBA, contribui significativamente para o avanço do conhecimento em sua área. Atuou como Diretora do Instituto de Geociências/UFBA em dois mandatos consecutivos: 2014 a 2018 e 2018 a 2022. Coordenadora de Projetos de Pesquisa e Autora de inúmeros artigos científicos indexados, Líder dos Grupos de Pesquisa ''Petróleo e Desenvolvimento Sustentável (PETRODES)'' e ''Investigação Forense Multidisciplinar'', certificados pelo CNPq e reconhecidos pela UFBA. Membro da Comissão Gestora do PRH/ANP 36. É membro da Câmara de Articulação Interfederativa do Comitê Interministerial sobre Mudança do Clima (CIM). Avaliadora institucional brasileira do INEP/MEC e capacitada para avaliação e credenciamento no MERCOSUL (treinamento ARCU-SUR) para o curso de graduação em Geologia. Membro da Câmara de Assessoramento e Avaliação da Fapesb, Área ''Ciências Exatas e da Terra'', biênio 2024-2026. Membro Titular da Academia de Ciências da Bahia (ACB). Tem experiência na área de Geociências e Oceanografia, com ênfase em Geoquímica Ambiental, atuando nos seguintes temas: Geologia do Petróleo, Geoquímica do Petróleo, Geociências Forense, Oceanografia Química e Monitoramento Geoquímico. Por dedicação e contribuição ao avanço do conhecimento científico, foi agraciada com o Título Honorífico de ''Amiga da Marinha''

Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato

Atualmente é Professora ES III na Universidade Salvador, Pesquisadora e Professora permanente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia/Universidade Salvador, líder do grupo de pesquisa Engenharia de Bioprocessos e Biomateriais do CNPq, coordenadora do Laboratório de Engenharia de Bioprocessos (BIOPRO) e parte do corpo docente do PRH 36 - Programa de Recursos Humanos em Petróleo e Meio Ambiente da Universidade Federal da Bahia (PEMA/UFBA) . Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Biotecnologia, atuando principalmente nos seguintes temas: biocombustíveis, biossurfactante, biopolímeros, biomassa lignocelulósica, petróleo, remediação, análise de fluxos metabólicos, fermentação e produção de antibiótico

Apresentação

Os resíduos lignocelulósicos têm se destacado como alternativas promissoras para o desenvolvimento de biossorventes destinados à remediação de derramamentos de petróleo, reunindo características como abundância, baixo custo, biodegradabilidade e reduzido impacto ambiental. Entretanto, suas propriedades naturais podem limitar a capacidade de retenção de hidrocarbonetos, tornando necessária a aplicação de estratégias capazes de aprimorar seu desempenho. Neste livro são apresentados os principais pré-tratamentos aplicados à fibra de coco (*Cocos nucifera* L.) e seus efeitos sobre as propriedades estruturais, químicas e superficiais do material, com ênfase na melhoria da biossorção de petróleo em ambiente marinho. Ao longo da obra, são discutidos os processos de mercerização, acetilação e modificação com líquido iônico prótico, bem como as alterações promovidas na composição lignocelulósica, na morfologia da fibra e na disponibilidade de grupos funcionais potencialmente envolvidos na interação com o petróleo. A obra reúne ainda a caracterização físico-química das fibras pré-tratadas, os ensaios de biossorção, os estudos cinéticos e de equilíbrio e a modelagem matemática do processo, permitindo compreender como as modificações estruturais influenciam a capacidade de retenção do petróleo e os mecanismos envolvidos na biossorção. Os resultados indicam que os pré-tratamentos podem contribuir para potencializar o desempenho da fibra de coco como biossorvente. Destinada a estudantes, pesquisadores e profissionais das áreas de Engenharia, Química, Meio Ambiente e Petróleo, esta obra reúne fundamentos científicos e resultados experimentais que contribuem para a compreensão dos efeitos dos pré-tratamentos sobre materiais lignocelulósicos aplicados à remediação de derramamentos de petróleo. Espera-se que este livro sirva como referência para novas pesquisas e incentive o desenvolvimento de biossorventes cada vez mais eficientes, sustentáveis e aplicáveis em cenários reais de contaminação ambiental.

Boa leitura!

SUMÁRIO

Apresentação 06

Capítulo 1: Pré-tratamentos de biomassas lignocelulósicas 09

1.1. A fibra de coco como biomassa lignocelulósica 09

1.2. Estrutura química das fibras lignocelulósicas 10

1.3. Necessidade da modificação de biomateriais 11

Capítulo 2: Pré-tratamentos aplicados à fibra de coco 12

2.1. Introdução 12

2.2. Mercerização 14

2.3. Acetilação 15

2.4. Líquidos iônicos próticos 16

Capítulo 3: Impacto dos pré-tratamentos nas propriedades da fibra de coco 20

3.1. Introdução 20

3.2. Metodologia de pré-tratamentos das fibras de coco 20

Mercerização 21

Acetilação 21

Tratamento com líquido iônico prótico 21

3.3. Alterações na composição química 22

3.4. Modificações químicas identificadas por FTIR 24

3.5. Alterações morfológicas da fibra de coco 26

3.6. Influência dos pré-tratamentos nas propriedades da fibra 28

Capítulo 4: Desempenho das fibras pré-tratadas na biossorção de petróleo 30

4.1. Influência dos pré-tratamentos na capacidade de biossorção 30

4.2. Comportamento cinético da biossorção 32

4.3. Comparação com a literatura 34

Capítulo 5: Ajuste aos modelos cinéticos da biossorção de petróleo por fibras de coco pré-tratadas 35

5.1. Fundamentos da modelagem cinética 35

Modelo de Pseudo-primeira Ordem 35

Modelo de Pseudo- segunda Ordem 35

5.2. Ajustes dos modelos aos dados experimentais 36

SUMÁRIO

Capítulo 6: Modelagem do equilíbrio de biossorção de petróleo por fibras de coco pré-tratadas 39

6.1. Fundamentos do equilíbrio de biossorção 39

Modelo Langmuir 39

Modelo de Freundlich 40

Modelo de Sips 40

6.2. Equilíbrio de biossorção de petróleo pelas fibras de coco 41

6.3. Ajuste dos modelos de equilíbrio aos dados experimentais 43

Capítulo 7: Considerações finais e perspectivas futuras 48

Referências 50

CAPÍTULO

01 Pré-tratamentos de biomassas lignocelulósicas

1.1. A FIBRA DE COCO COMO BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Entre os diversos resíduos agroindustriais estudados para aplicações ambientais, a fibra de coco (*Cocos nucifera* L.) destaca-se pela elevada disponibilidade, baixo custo e potencial de valorização. O coqueiro é uma das espécies vegetais mais cultivadas em regiões tropicais, estando amplamente distribuído em diversos continentes. Essa ampla produção resulta em grandes volumes de resíduos sólidos, tornando a fibra de coco uma biomassa de interesse para aplicações em processos de remediação ambiental (FERREIRA et al., 2018; MEIRELLES et al., 2022).

No Brasil, a cultura do coco está presente em praticamente todo o território nacional. Em 2023, a área colhida ultrapassou 186 mil hectares, com produção aproximada de dois milhões de frutos, sendo a região Nordeste responsável por cerca de 80,9% da área cultivada (BRAINER, 2021; IBGE, 2025). Apesar desse potencial econômico, uma parcela significativa dos resíduos gerados não recebe destinação adequada, sendo frequentemente observada em praias e centros urbanos (Figura 1), onde contribui para problemas ambientais e sanitários (NUNES et al., 2020).

Figura 1. Resíduos de coco na região de Garapuá, município de Caiuru-BA. Fonte: Própria autora, 2022.

A fibra de coco é classificada como uma biomassa lignocelulósica, sendo constituída predominantemente por três biopolímeros estruturais: celulose, hemicelulose e lignina. A proporção desses constituintes varia em função da espécie vegetal, das condições de cultivo e do estágio de desenvolvimento da planta, influenciando diretamente as propriedades físicas, químicas e mecânicas da fibra e, consequentemente, seu comportamento como biossorvente (CARDOSO et al., 2025a; CARDOSO et al., 2025b).

As características estruturais da fibra de coco fazem desse resíduo agroindustrial um material promissor para aplicações como biossorvente. Entretanto, o predomínio de componentes hidrofílicos na sua estrutura ainda representa um fator limitante para a remoção eficiente de compostos apolares, como o petróleo. Dessa forma, compreender a função de cada constituinte lignocelulósico é fundamental para entender por que diferentes estratégias de pré-tratamento têm sido empregadas com o objetivo de modificar as propriedades superficiais da fibra e otimizar seu desempenho em processos de biossorção.

1.2. ESTRUTURA QUÍMICA DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

As fibras lignocelulósicas apresentam uma estrutura complexa formada principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, componentes que desempenham funções complementares na parede celular vegetal e determinam as propriedades físicas, químicas e mecânicas da biomassa, influenciando diretamente seu comportamento em processos de biossorção (HOUFANI et al., 2020; KUMAR et al., 2022; PEREIRA JUNIOR et al., 2022).

A celulose é o principal componente estrutural das fibras vegetais, constituída por cadeias lineares de β-D-glicose organizadas em microfibrilas com regiões cristalinas e amorfas. A elevada quantidade de grupos hidroxila (-OH) ao longo de sua estrutura confere caráter predominantemente hidrofílico ao material, favorecendo sua interação com moléculas polares, como a água (BRETHAUER; SHAHAB; STUDER, 2020; ZHAO et al., 2022; SUJITA; SUTANTO, 2023).

A hemicelulose é um polissacarídeo amorfo e ramificado que envolve as microfibrilas de celulose, proporcionando flexibilidade à parede celular. Por apresentar menor grau de cristalinidade e composição heterogênea, possui comportamento intermediário entre a celulose e a lignina quanto à interação com moléculas polares e apolares (HOUFANI et al., 2020; KUMAR et al., 2022).

A lignina, por sua vez, é um polímero aromático tridimensional responsável pela rigidez e resistência mecânica das fibras vegetais. Sua elevada proporção de estruturas aromáticas confere maior hidrofobicidade e oleofilicidade, favorecendo a interação com compostos orgânicos apolares, como os hidrocarbonetos presentes no petróleo (HOUFANI et al., 2020; KUMAR et al., 2022; REHMAN et al., 2025).

A atuação conjunta desses três constituintes confere às fibras lignocelulósicas propriedades que as tornam materiais promissores para aplicações como biossorventes. Entretanto, a predominância de grupos hidrofílicos provenientes da celulose e da hemicelulose reduz a seletividade por compostos oleosos, tornando necessária a adoção de estratégias capazes de modificar suas propriedades superficiais e potencializar seu desempenho na remoção de petróleo e seus derivados (KUMAR et al., 2022; HALDAR; PURKAIT, 2021).

1.3. NECESSIDADE DA MODIFICAÇÃO DE BIOMATERIAIS

A eficiência de um material biossorvente destinado à remoção de petróleo em ambientes aquáticos está diretamente relacionada à sua capacidade de interagir preferencialmente com a fase oleosa. Dessa forma, esses materiais devem apresentar comportamento predominantemente hidrofóbico e oleofílico, favorecendo a sorção do óleo e minimizando a absorção de água (ANUZYTE; VAISIS, 2018; NGUYEN; LOC; NAM, 2023).

Entretanto, as fibras lignocelulósicas são naturalmente constituídas por celulose, hemicelulose e lignina, sendo os dois primeiros componentes predominantemente hidrofílicos devido à elevada concentração de grupos hidroxila livres em suas estruturas. Embora a lignina apresente caráter mais hidrofóbico e contribua para a interação com compostos orgânicos apolares, sua presença, isoladamente, não é suficiente para conferir elevada seletividade à fibra durante a remoção de petróleo em meio aquoso. Como consequência, parte da capacidade sorvente dessas biomassas é direcionada à absorção de água, reduzindo sua eficiência na recuperação do óleo.

Diante dessa limitação, a modificação superficial das fibras vegetais tem sido amplamente investigada como estratégia para melhorar o desempenho desses materiais. Dependendo do método e das condições empregadas, os pré-tratamentos podem promover alterações na hidrofilicidade, rugosidade, porosidade e organização superficial das fibras, modificando características potencialmente relacionadas ao processo de biossorção(HALDAR;PURKAIT,2021).

As estratégias de modificação podem ser classificadas em métodos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos, cada uma promovendo alterações específicas na estrutura lignocelulósica. Entre essas abordagens, os tratamentos químicos têm recebido maior destaque para aplicações voltadas à remediação de derramamentos de petróleo, devido à sua elevada eficiência na modificação das propriedades superficiais das fibras e no aumento da afinidade por hidrocarbonetos (HALDAR; PURKAIT, 2021).

O entendimento desses princípios é fundamental para a seleção da técnica de modificação mais adequada. Dentre as diferentes estratégias de modificação descritas na literatura, os tratamentos químicos têm se destacado por promover alterações significativas na composição e na estrutura superficial das fibras lignocelulósicas, aumentando sua afinidade por compostos oleosos. Neste livro, são abordados três métodos de modificação aplicados à fibra de coco, a mercerização, a acetilação e o tratamento com líquido iônico prótico, cujos fundamentos, mecanismos de ação e aplicações são apresentados no capítulo seguinte.

CAPÍTULO

02 Pré-tratamentos aplicados à fibra de coco

2.1. INTRODUÇÃO

Os pré-tratamentos constituem uma etapa fundamental na modificação de biomassas lignocelulósicas, pois promovem alterações físicas e químicas capazes de melhorar o desempenho desses materiais em diferentes aplicações. No caso da biossorção de petróleo, essas modificações têm como objetivo aumentar a afinidade da fibra pelos hidrocarbonetos, reduzindo sua hidrofilicidade natural e favorecendo a interação com compostos oleosos (MOSIER et al., 2005; ALVIRA et al., 2010; KUMAR et al., 2009; CARDOSO et al., 2025a).

Ao longo dos anos, muitas técnicas de pré-tratamento foram desenvolvidas, incluindo métodos físicos, químicos, biológicos ou uma combinação desses métodos (MOSIER et al., 2005; ALVIRA et al., 2010; KUMAR et al., 2009). Entre os métodos físicos destacam-se os processos mecânicos, como a moagem (SILVA et al., 2010). Já entre os métodos físico-químicos, a explosão a vapor (*steam explosion*) (HU; WANG; LI, 2018) e o processo AFEX (*Ammonia Fiber Expansion*) são amplamente empregados. Os métodos químicos incluem tratamentos ácidos, frequentemente empregando ácidos minerais diluídos, como o ácido sulfúrico (TELLI; VALIA, 2013), tratamentos alcalinos, como aqueles realizados com NaOH (SOARES et al., 2016), processos de modificação química específicos, como a acetilação com anidrido acético (CARDOSO et al., 2021), e tratamentos com solventes alternativos, entre os quais se destacam os líquidos iônicos utilizados no processamento de biomassas lignocelulósica (SEMERCI; GÜLER, 2018). As principais características, vantagens e limitações de alguns dos pré-tratamentos mais empregados em biomassas lignocelulósicas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens de alguns pré-tratamentos.

	Categoria	Vantagens	Desvantagens	Ref.
Mecânicos (moagem, extrusão)	Físico	Efetivos para resíduos herbáceos e agroindustriais	A energia necessária para tratamento de madeiras é alta	Sousa *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2010
Explosão a vapor	Físico-químico	Efetivo para o tratamento de *hardwoods*	A hemicelulose é parcialmente degradada; liberação de ácido acético	Ramos, 2003; Kaar *et al.*, 1988; Schultz *et al.*, 1983
AFEX		Redução da cristalinidade de celulose dependendo das condições; curto tempo de residencia (15 min); grande aumento na digestibilidade resíduos agroindustriais	Requer um sistema de reciclo de amônia; pouco efetivo para tratamento de *hardwoods*	Chundawat *et al.*, 2010; Holtzaplle *et al.*, 1991; Jin *et al.*, 2010; Krishnan *et al.*, 2010
Ácido	Químico	Curto tempo de residencia; remoção parcial da hemicelulose e da lignina	Corrosão e formação de inibidores	Shuai *et al.*, 2010; Llyod e Wyman, 2005; Um et al, 2003
Alcalino		Redução da cristalinidade da celulose e do grau de polimerização dos carboidratos; remoção da lignina	Pequeno aumento na digestibilidade de *softwoods*	Kim e Hotzapple, 2005; Rabelo *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2008
Solventes Orgânicos		Remoção da lignina; os solventes podem ser recuperados por destilação	Traços remanescentes dos solventes podem inibir processos biológicos; Risco de incêndio e explosão	Zhao *et al.*, 2009; Ni e VanHeiningen, 1996

Fonte: Adaptada de Silva (2013).

A eficiência dos pré-tratamentos tem sido demonstrada em diferentes biomassas lignocelulósicas utilizadas como biossorventes de petróleo. Diversos estudos relatam aumentos significativos na capacidade de sorção após modificações superficiais das fibras vegetais. Sathasivam e Haris (2010), por exemplo, estudaram o uso de fibras de tronco de bananeira modificado com ácido oleico, ácido esteárico, óleo de mamona e óleo de palma para a recuperação de óleo derramando. Os autores puderam concluir que a capacidade de adsorção de óleo da fibra de bananeira tratada com óleo de palma (7,65 ± 0,27 g / g) < com óleo de mamona (8,90 ± 0,24 g / g) < com ácido esteárico (9,58 ± 0,45 g / g) < com ácido oleico (10,78 ± 0,23 g / g)] foi maior que a das fibras não tratadas (2,06 ± 0,12 g / g). Observou-se que a sua eficiência original na reutilização da fibra do tronco de bananeira modificada para a sorção de óleo permaneceu constante em pelo menos três ciclos repetidos.

Embora existam diversas estratégias de modificação de biomassas lignocelulósicas, os tratamentos químicos destacam-se pela elevada eficiência na remoção de impurezas, modificação de grupos funcionais e alteração da estrutura superficial das fibras, favorecendo o aumento da hidrofobicidade e da oleofilicidade (CARDOSO et al., 2025a). Entre esses métodos, a mercerização, a acetilação e o tratamento com líquidos iônicos próticos têm apresentado resultados promissores na otimização da biossorção de

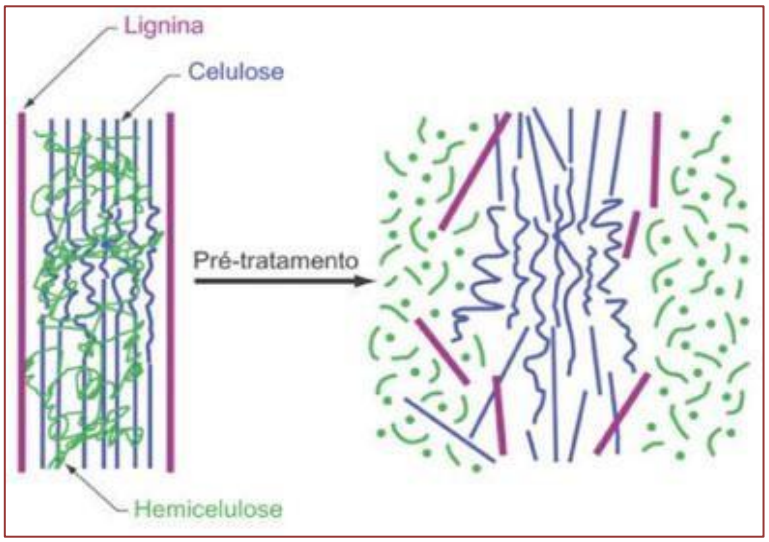
petróleo. Dessa forma, as seções seguintes apresentam os fundamentos, mecanismos de ação e aplicações dessas três estratégias de modificação quando empregadas na fibra de coco.

2.2. MERCERIZAÇÃO

Os tratamentos alcalinos são, entre os métodos químicos, os mais empregados na modificação de fibras lignocelulósicas. Tratamentos alcalinos com NaOH são frequentemente denominados mercerização no contexto do tratamento de fibras vegetais. Esse tratamento promove alterações na estrutura da biomassa por meio da solubilização parcial de componentes da matriz lignocelulósica, sendo amplamente utilizado tanto como tratamento principal quanto como etapa preparatória para outras modificações químicas, como acetilação e benzilação (RABELO, 2007; TAHERZADEH; KARIMI, 2008; SILVA et al., 2010; CALADO; BARRETO; D'ALMEIDA, 2003).

O tratamento das fibras vegetais com mercerização provoca uma diminuição no grau de agregação das fibras, separando as fibras em filamentos mais finos (desfibrilação), facilitando a remoção de impurezas, extrativos e ceras. As fibras mais expostas após a desfibrilação podem favorecer o contato e a retenção do óleo. A Figura 1 representa o efeito da mercerização sobre a superfície de uma fibra lignocelulósica.

Figura 1 – Representação esquemática do tratamento de mercerização na superfície da fibra lignocelulósica.



Fonte: Santos et al. (2012).

Diversos autores avaliaram a mercerização em diferentes fibras vegetais. Miranda et al. (2015) estudaram o efeito do tratamento químico com NaOH em concentrações de 4 % e 10 %, e em solução de H_2SO_4 (10 %), durante 1 hora à temperatura ambiente na superfície de fibras de piaçava. Caracterização com DRX e MEV foram realizadas, e revelaram que as fibras naturais apresentavam protrusões de silício, comuns na estrutura da piaçava, e que a maioria dessas protrusões foram eliminadas após o processo de mercerização. A concentração de 10 % de NaOH fez aumentar o número de poros na superfície, sendo assim mais efetiva, já o tratamento com ácido não causou nenhuma modificação significativa na estrutura vegetal.

D´Almeida et al. (2010) estudaram vários tratamentos químicos superficiais em fibras de piaçava. O processo de mercerização foi realizado a partir de duas concentrações específicas (10 % e 15 %), sendo possível verificar a retirada da superfície mais externa das fibras e exposição de sílica das paredes internas do vegetal. O tratamento com solução de NaOH 10 % limpou a superfície, deixando-a com aspecto uniforme, embora ainda tenham sido encontrados resíduos de impurezas orgânicas do vegetal na camada mais externa. Já a solução alcalina mais forte (15 %) eliminou os resíduos da camada externa por completo em algumas áreas e acabou removendo sílica das camadas mais internas, causando maior desfibrilação do material. Este resultado indicou que a solução alcalina mais forte afetou bastante a estrutura vegetal.

De maneira geral, os estudos demonstram que a mercerização promove limpeza superficial, remoção de impurezas e aumento da rugosidade das fibras, favorecendo a interação com hidrocarbonetos e contribuindo para o aumento da capacidade de biossorção. Entretanto, concentrações elevadas de NaOH podem provocar degradação da estrutura lignocelulósica, reduzindo as propriedades mecânicas do material.

2.3. ACETILAÇÃO

A acetilação é um tratamento químico amplamente empregado na modificação de fibras lignocelulósicas, geralmente realizado utilizando anidrido acético ou ácido acético como agente acetilante, na presença de um catalisador ácido, como o ácido sulfúrico (NAKANISHI, 2010). A modificação química consiste na inserção de grupos acetila (CH_3CO) na estrutura dos materiais lignocelulósicos. Durante esse processo, parte dos grupos hidroxila (-OH) presentes nas cadeias de celulose e hemicelulose é substituída por grupos acetila ($-OCOCH_3$), reduzindo a polaridade da superfície da fibra e, consequentemente, sua afinidade pela água (NWANKWERE et al., 2011).

Essa substituição provoca alterações importantes nas propriedades físico-químicas da biomassa. A diminuição do número de grupos hidroxila livres reduz a formação de ligações de hidrogênio com moléculas de água, tornando a fibra menos hidrofílica e aumentando seu caráter hidrofóbico. Como resultado, a oleofilicidade do material é favorecida, aumentando sua afinidade por hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos apolares presentes no petróleo.

Além das modificações químicas, a acetilação pode promover alterações na organização estrutural da parede celular vegetal. A incorporação de grupos acetila modifica a energia superficial da fibra, favorecendo a difusão do óleo para o interior da biomassa e aumentando a disponibilidade de sítios ativos para biossorção. Dependendo das condições empregadas, como concentração do agente acetilante, temperatura e tempo de reação, o tratamento também pode provocar alterações na rugosidade superficial e na organização das microfibrilas, refletindo positivamente na capacidade de retenção de óleo (CARDOSO et al., 2021).

Em comparação com outros tratamentos químicos, a acetilação apresenta como principal vantagem a modificação seletiva da superfície da fibra, preservando grande parte de sua integridade estrutural. Essa característica permite aumentar significativamente a seletividade por compostos oleosos sem comprometer as propriedades mecânicas do material, tornando essa técnica uma das estratégias mais promissoras para o desenvolvimento de biossorventes destinados à remediação de derramamentos de petróleo.

Diversos estudos demonstram que a acetilação promove aumento significativo da capacidade de biossorção de petróleo em diferentes fibras lignocelulósicas. Telli e Valia (2013), por exemplo, estudaram a acetilação da fibra da banana para melhorar a capacidade dessa fibra adsorver óleo do meio aquoso. Os autores propuseram a acetilação com o intuito de aumentar as características hidrofóbicas e oleofílicas das fibras, utilizando anidrido acético na presença do catalisador Nbromossuccinimida (NBS) (2%). A capacidade de adsorção de óleo encontrada para a fibra acetilada (18,2 g/g) foi maior do que a das fibras in natura (2,10 g/g) encontradas na literatura. Portanto, os autores concluíram que as fibras de banana modificadas, que são biodegradáveis, podem substituir diversos materiais comercializados na recuperação de óleo derramados, uma vez que possui valores de sorção eficientes.

Asadpour et al. (2016) estudaram o tratamento com acetilação da fibra do dendê (fibra residual do processo de produção do óleo de palma) com anidrido acético, utilizando N-bromossuccinimida (NBS) como catalisador, com o intuito de adsorver petróleo bruto Árabe (petróleo pesado) e Tapis (petróleo leve). Antes de acetiladas, as fibras passaram por um pré-tratamento com NaOH 0,1N por 2 horas. Este estudo concluiu que as fibras acetiladas se tornaram mais hidrofóbicas que as fibras brutas, tendo como resultado uma maior adsorção dos óleos.

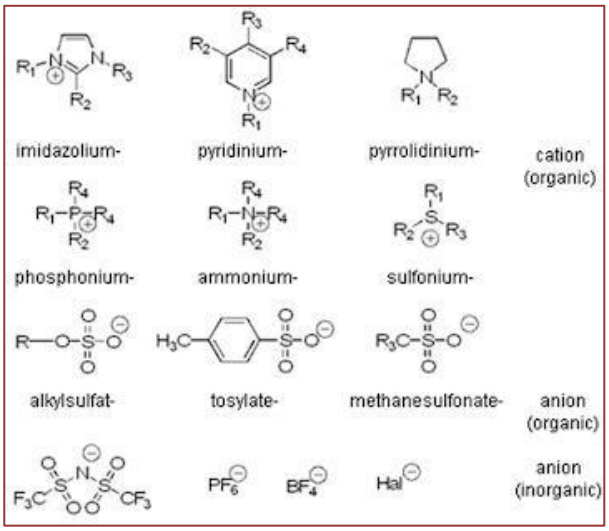
Embora a acetilação seja uma técnica consolidada para aumentar a hidrofobicidade de fibras lignocelulósicas, novos métodos de modificação têm sido investigados com o objetivo de promover alterações estruturais mais profundas e sustentáveis. Entre essas abordagens, destaca-se o uso de líquidos iônicos, considerados solventes promissores para o processamento de biomassas lignocelulósicas e discutidos na seção seguinte.

2.4. LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS

Os líquidos iônicos (LI) são sais constituídos exclusivamente por espécies iônicas que apresentam temperatura de fusão inferior a 100 °C. Inicialmente empregados em aplicações eletroquímicas, esses compostos passaram a despertar grande interesse como solventes para o processamento de biomassas lignocelulósicas devido às suas propriedades físico-químicas diferenciadas e ao seu potencial como alternativa aos solventes orgânicos convencionais (ALVAREZ et al., 2013; CARDOSO et al., 2021).

Os líquidos iônicos mais comuns possuem cátions derivados de alquilimidazóis, alquilpiridínio e tetra-alquilamônios (Figura 2) e ânions como acetato, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, metanossulfonatos, haletos, entre outros (PERIC et al., 2014). Para dissolução dos materiais lignocelulósicos, os cátions mais eficazes são baseados em metilimidazólio e núcleos metilpiridínicos com grupos alil-, etil-, ou butil- nas cadeias laterais.

Figura 2 – Cátions e ânions típicos dos LI.



Fonte: Wasserscheid eWelton (2008).

Os líquidos iônicos podem ser classificados em próticos (LIP) e apróticos (LIA). Os líquidos iônicos próticos possuem um próton disponível no cátion, permitindo a formação de ligações de hidrogênio com os componentes da biomassa, especialmente a celulose. Já os líquidos iônicos apróticos promovem a interação principalmente por meio das cargas de seus íons (ROCHA; COSTA; AZNAR, 2016). Essa diferença confere aos LIP elevada capacidade de modificar a estrutura lignocelulósica de forma controlada, tornando-os particularmente promissores para aplicações envolvendo fibras vegetais.

Os líquidos iônicos próticos (LIPs) são eletrólitos constituídos por cátions e ânions e apresentam um conjunto de propriedades que tem despertado interesse em diferentes aplicações. Entre as características frequentemente associadas a esses materiais destacam-se a ampla faixa de temperatura no estado líquido, a baixa pressão de vapor, a baixa inflamabilidade, a elevada estabilidade térmica e química, a alta condutividade iônica e a ampla janela eletroquímica, definida como o intervalo de potencial no qual o eletrólito permanece estável frente a processos de oxidação e redução. Além disso, determinados LIPs podem apresentar atividade catalítica e síntese relativamente simples quando comparados aos líquidos iônicos apróticos (LIAs) (MOHTAR et al., 2017). Em razão de algumas dessas propriedades, especialmente da baixa volatilidade, os líquidos iônicos têm sido frequentemente descritos como potenciais “solventes verdes”. Entretanto, essa classificação deve ser empregada com cautela, uma vez que características como toxicidade, biodegradabilidade e ecotoxicidade dependem da composição química de cada líquido iônico, bem como de sua síntese e aplicação.

Além disso, a toxicidade e corrosividade têm um grande potencial de importância quando relacionados ao pré-tratamento de biomassa lignocelulósica (MOHTAR et al., 2017). A associação do líquido iônico a química verde deve-se a algumas de suas propriedades como a volatilidade desprezível, que facilita sua reciclagem e reuso. Essa característica é uma vantagem importante em comparação aos compostos orgânicos voláteis.

Os LIs apresentam uma grande variação nas suas propriedades físico-químicas em função do ânion e dos substituintes presentes no anel imidazólio e das interações fracas

existentes. Por isso, os líquidos iônicos não podem ser vistos como espécies iônicas isoladas. Sua estrutura é dominada basicamente por ligações de hidrogênio fracas entre cátion e ânion, interações do tipo empilhamento π entre os anéis aromáticos e interações do tipo *Van der Waals* entre as cadeias alifáticas (ROCHA, COSTA, AZNAR, 2016). No entanto, o conhecimento sobre suas propriedades físicas e químicas é ainda muito limitado e as diversas combinações de cátions e ânions aumentam ainda mais o desafio.

Muitos trabalhos correlacionaram a eficiência do pré-tratamento com LIs com diversos efeitos na estrutura e composição da biomassa pré-tratada como: diminuição do percentual de lignina, diminuição do índice de cristalinidade da celulose, aumento do tamanho dos poros e aumento da área de superfície específica. Esses trabalhos mostram o aumento da capacidade de aumentar a acessibilidade das enzimas pelas biomassas após esse tratamento (ZHAO et al., 2010). No entanto, dependendo das condições de processo utilizadas, a extração de grande parte da fração hemicelulósica também foi reportada (LI et al., 2010).

Ao longo das últimas décadas, pesquisas e aplicações de líquidos iônicos têm aumentado significativamente. O grande interesse na utilização desses materiais está baseado nos princípios da química verde, onde obtém processos químicos ambientalmente mais limpos, sem emissão de gases tóxicos, substituindo solventes orgânicos que são geralmente bastante voláteis e nocivos. Vários trabalhos combinam estratégias de pré-tratamento do material lignoceulósico com líquido iônico a fim de diminuir o tempo de reação e obter maior eficiência no processo, porém como demonstrado na Tabela 2, todos eles são destinados a utilização da biomassa como fonte de matéria-prima para atividade enzimática e produção de energia. A utilização de líquidos iônicos no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos para utilização como biossorvente de petróleo permanece relativamente pouco explorada na literatura, especialmente para líquidos iônicos próticos.

Tabela 2 – Trabalhos da literatura que realizaram tratamentos com LI em materiais lignocelulósicos.

MATERIAL LIGNOCELULÓSICO	LÍQUIDO IÔNICO	REFERÊNCIA
Bagaço de cana-de-açúcar	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio, fosfato de dimetila de 1,3-dimetilimidazólio, bis (trifluormetanosulfonil) imida de 1-n-butil-3-metilimidazólio e sulfato de etila de 1-etil-3-hidroximetil piridina.	Silva, 2013
Agave – Panicum vergatum	Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio.	Perez-Pimenta *et al.*, 2013
Bagaço de cana-de-açúcar	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio.	Karatzos *et al.*, 2012
Raspas de madeira	Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio.	Lee *et al.*, 2008
Árvores coníferas e folhosas	Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio.	Kilpelainen *et al.*, 2007
Raspa de madeira	1-butil-3-metilimidazólio tetrafluorborato.	Lee *et al.*, 2008
Algodão	Acetato de1-etil-3-metilimidazólio.	Haykir *et al.*, 2013
Biomassa de palma	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio.	Tan *et al.*, 2011
Bagaço de cana-de-açúcar	Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio.	Jiang *et al.*, 2013
Palha de trigo	Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio.	Lopes *et al.*, 2013

Fonte: Reis (2016), Adaptada.

De maneira geral, os estudos disponíveis na literatura evidenciam que os pré-tratamentos constituem uma estratégia eficiente para potencializar o desempenho de fibras lignocelulósicas na biossorção de petróleo. As modificações promovidas na composição química e na estrutura superficial desses materiais favorecem o aumento da hidrofobicidade, da oleofilicidade e da capacidade de sorção. Entretanto, observa-se que a maior parte das pesquisas concentra-se em tratamentos convencionais, como a mercerização e a acetilação, enquanto a aplicação de líquidos iônicos próticos permanece incipiente, sobretudo quando empregada na modificação de fibras vegetais destinadas à remediação de derramamentos de petróleo. Dessa forma, o aprofundamento dos estudos envolvendo essa tecnologia representa uma perspectiva promissora para o desenvolvimento de biossorventes de alto desempenho.

CAPÍTULO

03 Impacto dos pré-tratamentos nas propriedades da fibra de coco

3.1. INTRODUÇÃO

As propriedades químicas, estruturais e morfológicas das fibras lignocelulósicas exercem influência direta sobre seu desempenho como biossorventes. Quando submetidas a pré-tratamentos, essas fibras podem apresentar alterações na composição da parede celular, na disponibilidade de grupos funcionais, na organização das microfibrilas e nas características da superfície. A intensidade e a natureza dessas transformações dependem do agente empregado e das condições utilizadas durante o tratamento.

No caso da fibra de coco, a mercerização, a acetilação e o tratamento com líquido iônico prótico atuam por mecanismos distintos. Enquanto a mercerização promove principalmente a remoção de impurezas e de frações menos estáveis da biomassa, a acetilação modifica a natureza química da superfície por meio da inserção de grupos acetila. O tratamento com líquido iônico prótico, por sua vez, pode provocar alterações mais abrangentes na organização da matriz lignocelulósica, afetando a interação entre celulose, hemicelulose e lignina.

A avaliação dessas modificações é essencial para compreender de que maneira os pré-tratamentos influenciam a afinidade da fibra pelo petróleo. Dessa forma, mais do que caracterizar isoladamente cada material, este capítulo propõe uma análise comparativa das transformações promovidas pelos diferentes tratamentos, considerando alterações na composição química, nos grupos funcionais e na morfologia superficial.

Para essa análise, foram empregados métodos de determinação da composição lignocelulósica, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos para as fibras pré-tratadas foram comparados aos da fibra de coco *in natura*, utilizada como condição de referência, permitindo identificar as particularidades de cada tratamento e suas possíveis implicações no processo de biossorção de petróleo.

3.2. METODOLOGIA DE PRÉ-TRATAMENTOS DAS FIBRAS DE COCO

As fibras de coco isentas de impurezas e na mesma granulometria foram divididas em três amostras: in natura, a qual não foi submetida a nenhum pré-tratamento, mercerizadas seguidas de acetilação, e por fim tratadas com líquido iônico prótico.

MERCERIZAÇÃO

As fibras de coco trituradas foram adicionadas em solução de NaOH (5% p/v) à temperatura ambiente (aproximadamente 25ºC). Essa mistura foi agitada através de um agitador mecânico da marca TECNAL modelo TE-139 durante 1 hora. Em seguida, foi realizada uma filtração a fim de obter apenas as fibras. As fibras que ficaram retidas no filtro foram lavadas com água destilada sob agitação à temperatura ambiente, até atingir o pH 6 (pH da água destilada). Esse procedimento garante a retirada de todo o NaOH residual na fibra. Em seguida, as amostras foram secas em uma estufa a 100ºC até atingir massa constante (CABRAL et al., 2017).

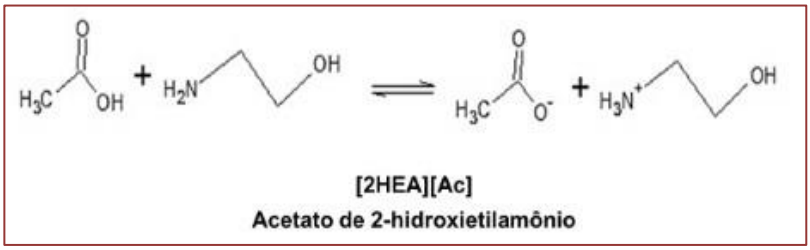
ACETILAÇÃO

Após passarem pela etapa de mercerização, as fibras de coco foram imersas em uma solução de anidrido acético e ácido acético glacial (1,5:1,0 em massa). A reação foi catalisada com 12 gotas de ácido sulfúrico e agitadas com auxílio do agitador mecânico com controlador de temperatura (80ºC) por 3 horas. O final do procedimento é semelhante a mercerização, com filtragem, lavagem com água destilada até atingir o pH 6 e secagem em estufa à 100ºC até massa constante (THOMAS, 2011).

TRATAMENTO COM LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO

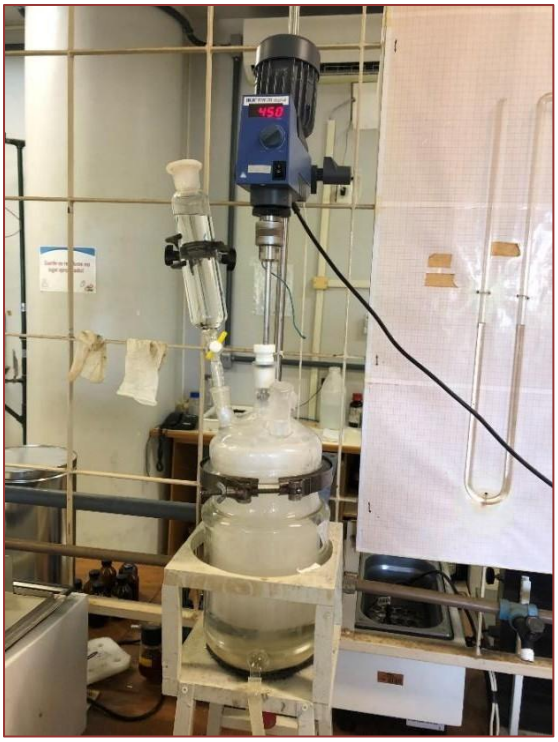
O líquido iônico prótico utilizado nesse trabalho foi o acetato de 2-hidroxietilamônio [2-HEA] [Ac]. Ele foi sintetizado quimicamente no Laboratório ATLAB (Politécnica/ UFBA), através do método de neutralização ácido-base. Foram utilizados como reagentes etanolamina e ácido acético glacial em proporções estequiométricas (Figura 1).

Figura 1 – Reação de formação do Acetato de 2-hidroxietilamônio.



Para a montagem do sistema para síntese do LIP, inicialmente foi adicionado a base em um balão de vidro de três bocas e o ácido em um funil de separação, conforme Figura 2. O ácido acético glacial foi gotejado lentamente no etanolamina e com o auxílio de um agitador mecânico acoplado em uma das bocas do balão de vidro foi realizada uma agitação vigorosa para impedir a formação de partículas cristalinas. A temperatura da reação foi ambiente (aproximadamente 25°C), não sendo necessário controle da temperatura do meio (ALVAREZ et al., 2011).

Figura 2- Reator para síntese do LIP.



Uma amostra da fibra de coco foi adicionada no líquido iônico sintetizado. Para ocorrer a reação, a mistura foi submetida a uma agitação de aproximadamente 206 rpm em agitador mecânico marca IKA, modelo RW20, com controle de temperatura de 80ºC ± 10ºC por 2 horas. Após o tempo determinado, a mistura foi filtrada e a fibra que ficou no resíduo do filtro passou pelo processo de lavagem com água destilada até atingir o pH 6 e não ter nenhum resquício de LIP na fibra (ROCHA, COSTA, AZNAR, 2016).

3.3. ALTERAÇÕES NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química das fibras lignocelulósicas influencia diretamente suas propriedades físicas, químicas e estruturais, refletindo no desempenho como biossorventes. Alterações nos teores de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas modificam características como hidrofilicidade, oleofilicidade, estabilidade estrutural e disponibilidade de grupos funcionais, fatores determinantes para a interação entre a biomassa e os hidrocarbonetos presentes no petróleo.

Neste estudo, a composição química das fibras de coco *in natura* e das fibras submetidas aos diferentes pré-tratamentos foi determinada de acordo com a metodologia proposta pelo National Renewable Energy Laboratory (NREL). Foram quantificados os teores de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas, permitindo avaliar as alterações promovidas pela mercerização seguida de acetilação e pelo tratamento com líquido iônico prótico (LIP). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química das fibras de coco in natura e após os diferentes pré-tratamentos.

Condição da fibra	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)
In natura	8,51 ± 1,06	35,62 ± 2,26	37,59 ± 0,67	0,97 ± 0,12
Mercerizada/Acetilada	4,61 ± 0,99	56,83 ± 2,67	31,89 ± 0,61	0,30 ± 0,03
Tratada com LIP [2-HEA][Ac]	8,62 ± 0,16	44,64 ± 2,19	35,44 ± 0,06	0,35 ± 0,13

Os resultados evidenciam que ambos os tratamentos modificaram a composição lignocelulósica da fibra de coco, embora em diferentes intensidades. A fibra *in natura* apresentou maiores teores de componentes hidrofílicos, representados principalmente pela celulose (35,62 ± 2,26%) e pela hemicelulose (8,51 ± 1,06%), enquanto a lignina correspondeu a 37,59 ± 0,67% da biomassa. Após os pré-tratamentos, observou-se a reorganização da composição química da fibra, resultado da ruptura parcial das ligações entre lignina e carboidratos e da solubilização de componentes amorfos da parede celular, especialmente hemicelulose, lignina e extrativos, conforme descrito por Miranda et al. (2015).

Entre os componentes da biomassa, a lignina apresenta papel fundamental na biossorção de petróleo devido à sua estrutura rica em anéis aromáticos, unidos predominantemente por ligações éter β-O-4, além de ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio. Essa estrutura confere caráter hidrofóbico e elevada afinidade por compostos apolares, favorecendo a interação com hidrocarbonetos presentes no petróleo (Halder et al., 2019). Em contraste, a celulose e a hemicelulose possuem grande quantidade de grupos hidroxila (-OH), responsáveis pelo comportamento predominantemente hidrofílico dessas fibras (Tang et al., 2018). Dessa forma, alterações nas proporções desses constituintes podem modificar significativamente o desempenho sorvente da biomassa (SABIR, 2015).

A mercerização seguida de acetilação promoveu as alterações mais expressivas na composição química da fibra. Houve aumento do teor de celulose para 56,83 ± 2,67%, acompanhado pela redução da hemicelulose para 4,61 ± 0,99% e da lignina para 31,89 ± 0,61%. Esse comportamento está associado à remoção seletiva de componentes amorfos durante a mercerização e às modificações superficiais promovidas pela acetilação, que favorecem a exposição relativa da fração celulósica.

Por outro lado, o tratamento com o líquido iônico prótico [2-HEA][Ac] promoveu alterações mais discretas na composição química. O teor de celulose aumentou para 44,64 ± 2,19%, enquanto a lignina apresentou pequena redução para 35,44 ± 0,06%. Diferentemente da mercerização seguida de acetilação, o teor de hemicelulose permaneceu praticamente inalterado (8,62 ± 0,16%), indicando que, nas condições empregadas, o LIP atuou predominantemente promovendo reorganizações estruturais da matriz lignocelulósica, sem extração significativa dessa fração.

Resultados semelhantes têm sido reportados para diferentes biomassas lignocelulósicas submetidas a tratamentos químicos convencionais. Estudos envolvendo fibras de coco (CABRAL et al., 2017; MIRANDA et al., 2015) e fibras de bananeira (TELLI; VALIA, 2013) demonstram que a intensidade das alterações na composição química depende diretamente das condições de reação, como concentração dos reagentes, temperatura, tempo de tratamento e grau de acetilação. Essas variáveis determinam a extensão da remoção de lignina, hemicelulose e outros constituintes amorfos, explicando as diferenças observadas entre os trabalhos disponíveis na literatura.

No caso dos líquidos iônicos, o comportamento também depende das características do solvente empregado. A eficiência de extração da lignina e da hemicelulose está relacionada ao grau de ionicidade do líquido iônico e às interações estabelecidas entre seus íons e a matriz lignocelulósica (SEMERCI; GÜLER, 2018). Enquanto alguns estudos relatam elevada solubilização da lignina após o tratamento com líquidos iônicos (MAHMOOD et al., 2016; ROCHA et al., 2017), outros observam alterações pouco significativas na composição química da biomassa (TAN et al., 2011), evidenciando que a resposta do material depende tanto da natureza da biomassa quanto das condições operacionais adotadas.

Além das alterações nos principais constituintes lignocelulósicos, verificou-se redução significativa do teor de cinzas em ambas as fibras tratadas. A remoção de compostos minerais e de impurezas durante os pré-tratamentos contribui para diminuir a quantidade de resíduos inorgânicos presentes na biomassa, aspecto que, além de favorecer a biossorção, amplia o potencial de aproveitamento energético dessas fibras após sua utilização, uma vez que menores teores de cinzas estão associados ao aumento do poder calorífico e à maior eficiência em processos termoquímicos (BERGMAN; KIEL, 2005; BUNDHOO, 2018).

De forma geral, os resultados demonstram que os diferentes pré-tratamentos promovem modificações específicas na composição química da fibra de coco, refletindo seus distintos mecanismos de ação. Essas alterações não apenas modificam a proporção dos constituintes lignocelulósicos, mas também influenciam diretamente a organização da parede celular, a disponibilidade de grupos funcionais e a morfologia superficial da biomassa. Como consequência, espera-se que essas transformações contribuam para mudanças no comportamento sorvente das fibras, tema que será aprofundado nas próximas seções deste capítulo.

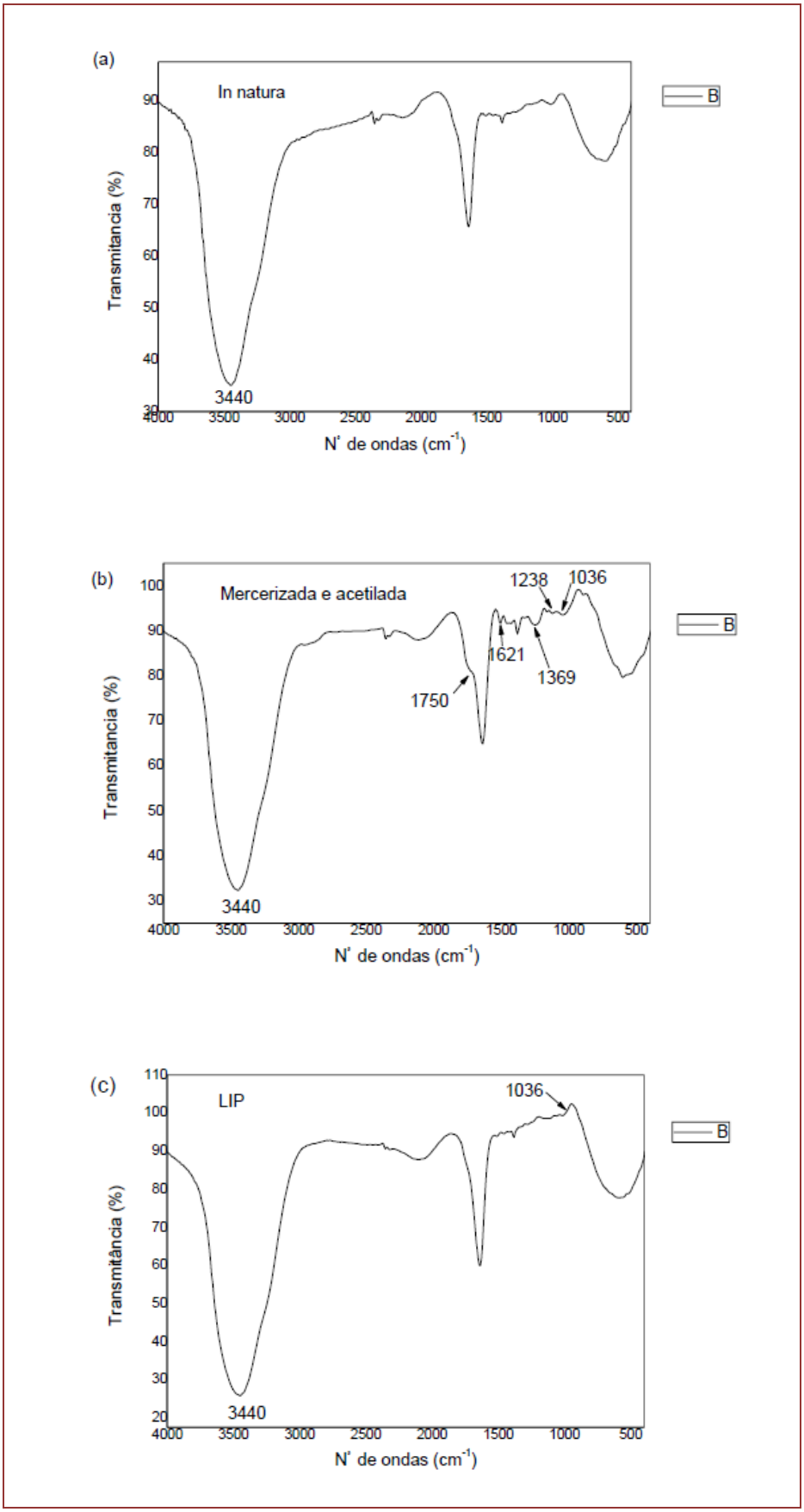
3.4. MODIFICAÇÕES QUÍMICAS IDENTIFICADAS POR FTIR

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) constitui uma técnica amplamente utilizada para investigar a composição química e alterações estruturais em materiais lignocelulósicos. Por meio da identificação de bandas associadas aos grupos funcionais presentes na biomassa, a técnica permite avaliar modificações promovidas pelos pré-tratamentos, como alterações nas bandas relacionadas à lignina e à hemicelulose, a presença de novos grupos funcionais e mudanças nas interações intermoleculares dos constituintes da parede celular.

Neste estudo, os espectros de FTIR foram obtidos para as fibras de coco de referência (*in natura*) e para as fibras submetidas aos diferentes pré-tratamentos, permitindo comparar as alterações químicas associadas à mercerização seguida de acetilação e ao tratamento com líquido iônico prótico (LIP).

A Figura 3 apresenta os espectros das fibras de coco de referência, mercerizadas/acetiladas e tratadas com LIP [2-HEA][Ac]. A comparação entre o espectro da fibra *in natura* (Figura 3a) e o da fibra submetida à mercerização seguida de acetilação (Figura 3b) evidencia o aparecimento de uma banda próxima a 1750 cm^{-1}, atribuída ao estiramento da ligação C=O de grupos éster, compatível com a introdução de grupos acetila durante o processo de acetilação. Alterações também foram observadas nas regiões próximas a 1621, 1369 e 1238 cm^{-1}, indicando modificações nos grupos funcionais presentes na matriz lignocelulósica após o tratamento.

Figura 3 - FTIR das fibras de coco in natura (a), mercerizadas e acetiladas (b) e tratadas com LIP [2-HEA] [Ac] (c).



Na comparação entre os espectros da fibra de referência *in natura* e da fibra tratada com LIP [2-HEA][Ac] (Figura 3c), foram observadas alterações menos pronunciadas. Entre elas, destaca-se a modificação da intensidade da banda próxima a 1036 cm^{-1}, região geralmente associada a vibrações de ligações C–O presentes nos polissacarídeos da matriz lignocelulósica. Essa alteração é compatível com modificações no ambiente químico desses grupos após o tratamento com o líquido iônico prótico.

Todas as amostras apresentaram uma banda larga e intensa na região de 3440 cm^{-1}, característica das vibrações de estiramento de grupos O–H, abundantes na celulose, hemicelulose e lignina. Variações na intensidade e no perfil dessa banda podem estar relacionadas a alterações no ambiente químico e nas interações por ligações de hidrogênio entre os constituintes da matriz lignocelulósica. Entretanto, a presença dessa banda após os tratamentos é esperada devido à elevada quantidade de grupos hidroxila naturalmente presentes nesses constituintes. Entretanto, a presença dessa banda após os tratamentos é esperada devido à elevada quantidade de grupos hidroxila naturalmente presentes nesses constituintes (WANG, ZHENG, WANG, 2013).

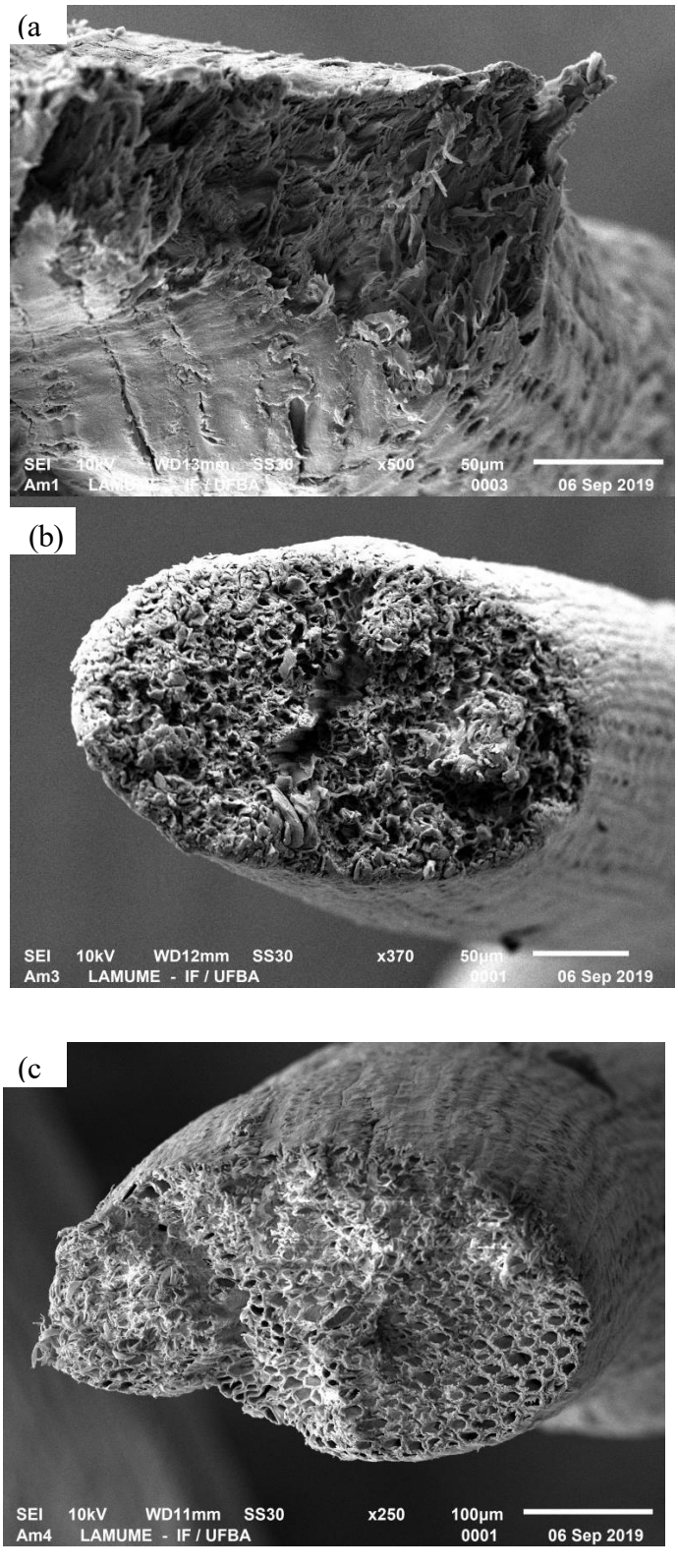
De maneira geral, os espectros de FTIR indicam que os pré-tratamentos promoveram alterações químicas distintas na fibra de coco. A mercerização seguida de acetilação resultou em modificações mais evidentes no perfil espectral, destacando-se o aparecimento da banda associada a grupos éster, compatível com a acetilação da fibra. O tratamento com LIP [2-HEA][Ac], por sua vez, promoveu alterações mais discretas nas bandas observadas. Esses resultados, quando analisados em conjunto com os dados de composição lignocelulósica, fornecem evidências complementares das modificações químicas promovidas pelos diferentes tratamentos.

3.5. ALTERAÇÕES MORFOLÓGICAS DA FIBRA DE COCO

A morfologia superficial das fibras lignocelulósicas pode influenciar sua capacidade de biossorção, uma vez que características como irregularidades, fissuras e cavidades superficiais podem favorecer o contato e a retenção do petróleo. Nesse contexto, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) constitui uma ferramenta importante para a observação qualitativa da morfologia superficial e das alterações associadas aos diferentes pré-tratamentos.

Através das análises no MEV foi possível observar grande irregularidade na extremidade das fibras in natura, bem como cavidades e fissuras superficiais, características que podem favorecer a retenção do petróleo (Figura 4a). Após os tratamentos, foram observadas alterações na estrutura morfológica das fibras. A fibra tratada por mercerização/acetilação apresentou maior irregularidade aparente na região analisada do corte transversal, com fissuras e cavidades superficiais (Figura 4b). Já a fibra tratada com LIP [2-HEA][Ac] apresentou cavidades superficiais visualmente mais evidentes na região analisada (Figura 4c). Essas diferenças morfológicas sugerem que os pré-tratamentos promoveram modificações na superfície das fibras, as quais podem favorecer o contato e a retenção do petróleo durante o processo de sorção.

Figura 4 - MEV fibra de coco (a) in natura (b) tratada com mercerização e acetilação (c) tratada com LIP [2-HEA] [Ac].



Mordim-Giannetti et al. (2017) trataram palha de milho com os LIs n-butilamônio, acetato de sec-butilamônio, lactato de n-butilamônico e lactato de sec-butilamônio. Nesse estudo, as micrografias obtidas por MEV evidenciaram alterações na morfologia superficial da biomassa após os tratamentos, comportamento qualitativamente semelhante ao observado no presente estudo.

As micrografias das fibras submetidas aos diferentes tratamentos evidenciam características morfológicas distintas em relação à fibra de referência. Na fibra mercerizada/acetilada, observam-se irregularidades na região transversal analisada, enquanto a fibra tratada com líquido iônico prótico apresenta cavidades e descontinuidades superficiais visíveis na região examinada. Essas observações sugerem alterações na morfologia das fibras após os tratamentos; contudo, devido às diferentes ampliações utilizadas, não permitem estabelecer qual tratamento promoveu modificações morfológicas de maior intensidade.

As observações obtidas por MEV complementam as análises de composição química e de FTIR, demonstrando que os pré-tratamentos promoveram modificações não apenas na constituição química da fibra, mas também em sua organização estrutural. O conjunto dessas alterações explica, em grande parte, o comportamento observado nos ensaios de biossorção apresentados no capítulo seguinte.

3.6. INFLUÊNCIA DOS PRÉ-TRATAMENTOS NAS PROPRIEDADES DA FIBRA

A análise integrada da composição química, dos grupos funcionais e da morfologia superficial demonstra que os diferentes pré-tratamentos promovem modificações distintas na estrutura da fibra de coco, refletindo seus mecanismos específicos de ação. Embora todos os tratamentos tenham como objetivo potencializar o desempenho da biomassa como biossorvente, as alterações observadas evidenciam que cada estratégia atua de maneira particular sobre a matriz lignocelulósica, influenciando diretamente suas propriedades físico-químicas.

Os resultados da composição química mostraram que a mercerização seguida de acetilação promoveu as alterações mais expressivas na biomassa, com aumento significativo do teor de celulose e redução dos teores de hemicelulose, lignina e cinzas. Essas modificações indicam a remoção de componentes amorfos e impurezas presentes na parede celular, favorecendo a exposição da fração celulósica e aumentando a acessibilidade da superfície da fibra. Em contrapartida, o tratamento com líquido iônico prótico apresentou alterações mais discretas na composição lignocelulósica, preservando grande parte da lignina e da hemicelulose, o que sugere um mecanismo de modificação mais seletivo e menos agressivo à estrutura da biomassa.

As análises por espectroscopia no infravermelho corroboraram essas observações ao evidenciar modificações nos grupos funcionais associados aos principais constituintes lignocelulósicos. As alterações nas bandas características da hemicelulose, da lignina e das hidroxilas confirmam que os tratamentos modificaram a organização química da parede celular, reduzindo a disponibilidade de grupos hidrofílicos e favorecendo o aumento do caráter hidrofóbico da fibra. Essas mudanças são particularmente importantes para aplicações envolvendo biossorção de petróleo, uma vez que materiais com menor afinidade pela água tendem a apresentar maior interação com compostos apolares.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura complementaram essa interpretação ao revelar modificações significativas na superfície das fibras tratadas. A remoção de impurezas superficiais, a desfibrilação parcial e o aumento da rugosidade indicam que os pré-tratamentos promoveram maior exposição das microfibrilas e aumento da área potencialmente disponível para interação com o óleo. Enquanto a mercerização seguida de acetilação resultou em alterações morfológicas mais pronunciadas, o tratamento com líquido iônico prótico preservou parte da organização

estrutural da fibra, embora também tenha promovido modificações capazes de aumentar a acessibilidade da superfície.

Esses resultados evidenciam que os tratamentos químicos não atuam apenas alterando a composição da biomassa, mas promovem um conjunto de transformações que envolvem modificações químicas, estruturais e morfológicas. Essas alterações ocorrem de forma integrada e influenciam diretamente propriedades como hidrofilicidade, oleofilicidade, área superficial e disponibilidade de sítios ativos, fatores determinantes para o desempenho da fibra como biossorvente.

Comparando-se as duas estratégias de modificação, observa-se que a mercerização seguida de acetilação promoveu mudanças mais intensas na estrutura da fibra, enquanto o tratamento com líquido iônico prótico apresentou um comportamento mais seletivo, preservando parcialmente a composição lignocelulósica original. Essa diferença evidencia que tratamentos mais agressivos não representam necessariamente a única alternativa para o desenvolvimento de biossorventes eficientes, uma vez que diferentes mecanismos de modificação podem resultar em propriedades igualmente favoráveis para a interação com o petróleo.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura complementaram essa interpretação ao revelar diferenças na morfologia superficial das fibras após os tratamentos. Foram observadas irregularidades, cavidades e descontinuidades nas regiões analisadas, características que podem estar associadas às modificações promovidas pelos pré-tratamentos. Considerando as diferentes ampliações empregadas, entretanto, essas observações devem ser interpretadas qualitativamente e não permitem inferir alterações quantitativas na rugosidade, porosidade ou área superficial das fibras.

CAPÍTULO

04 Desempenho das fibras pré-tratadas na biossorção de petróleo

4.1. INFLUÊNCIA DOS PRÉ-TRATAMENTOS NA CAPACIDADE DE BIOSSORÇÃO

A avaliação da capacidade de biossorção permite verificar se as modificações promovidas pelos pré-tratamentos resultaram em melhoria efetiva no desempenho da fibra de coco. Para essa comparação, foram consideradas a fibra *in natura*, a fibra submetida à mercerização seguida de acetilação e a fibra tratada com o líquido iônico prótico [2-HEA][Ac].

Os ensaios foram conduzidos em sistema contendo petróleo da Bacia de Campos (Brasil) e meio salino (3,5% de salinidade), sob agitação reciprocante, com o objetivo de simular, em escala laboratorial, condições de movimentação da água. Após o contato com o petróleo, as fibras foram submetidas à liofilização, permitindo reduzir a interferência da água retida na biomassa e determinar de forma mais representativa a quantidade de óleo sorvida. A capacidade de sorção das fibras foi determinada através da Equação 1, onde q é a capacidade de adsorção (g de sorbato/g de sorvente), m0 (g) é a massa inicial da fibra e mf (g) é a massa final da fibra após adsorção (ANNUNCIADO, SYDENSTRICKER, AMICO, 2005). Os testes foram realizados pelas fibras *in natura* e pré-tratadas. Os resultados do teste cinético foram comprovados por meio da aplicação do teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

$$q = \frac{mf - m0}{m0} \qquad (1)$$

Embora a liofilização tenha sido empregada para remover a umidade das amostras e, assim, minimizar a interferência da água na determinação gravimétrica da capacidade de biossorção, outros fatores podem contribuir para a massa final obtida, como a retenção de sais provenientes da água salina utilizada nos ensaios e a massa associada ao invólucro de TNT empregado no acondicionamento das fibras. No entanto, todas as amostras foram submetidas ao mesmo protocolo experimental, sob condições padronizadas de preparação, exposição, secagem e pesagem. Dessa forma, eventuais contribuições desses fatores são esperadas de maneira sistemática entre os ensaios, permitindo a comparação relativa do desempenho das amostras.

Para a comparação entre os tratamentos, foi adotado o tempo de 5 minutos de contato entre o adsorvato e o adsorvente, uma vez que todas as fibras apresentaram sorção acentuada nos instantes iniciais e pouca variação nos tempos posteriores. Além de representar o período de maior eficiência inicial, esse curto tempo de contato apresenta relevância prática para aplicações em resposta a derramamentos, nas quais a rápida remoção do contaminante é uma característica desejável.

No tempo de 5 minutos, a fibra de coco *in natura* apresentou capacidade média de sorção de 3,62 ± 0,40 g de petróleo por grama de fibra. A fibra mercerizada e acetilada apresentou valor intermediário, correspondente a 4,26 ± 0,28 $g \cdot g^{-1}$, enquanto a fibra tratada com LIP [2-HEA][Ac] alcançou a maior capacidade de sorção, com média de 4,63 ± 0,20 $g \cdot g^{-1}$ (Tabela 1). Os resultados demonstram que os dois pré-tratamentos promoveram aumento da retenção de petróleo em relação à fibra não tratada.

Tabela 1 – Média de sorção mostrando a influência do tratamento nas fibras no tempo de 5 minutos após a liofilização aplicando o teste de Tukey.

Fibra *in natura*	Fibra Mercerizada e acetilada	Fibra LIP
$3{,}62 \pm 0{,}40^{b}$	$4{,}26 \pm 0{,}28^{a,b}$	$4{,}63 \pm 0{,}20^{a}$

Médias seguidas de letras iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

A análise estatística pelo teste de Tukey, com 95% de confiança, indicou diferença significativa entre a fibra *in natura* e a fibra tratada com LIP [2-HEA][Ac]. A fibra mercerizada e acetilada apresentou comportamento intermediário, não diferindo estatisticamente das demais condições. Esse resultado mostra que o tratamento com líquido iônico prótico foi o mais eficiente entre as condições avaliadas, embora a mercerização seguida de acetilação também tenha proporcionado ganho na capacidade de sorção.

Em termos relativos, o tratamento com LIP promoveu aumento de aproximadamente 27,9% na capacidade de biossorção quando comparado à fibra *in natura*, enquanto a mercerização seguida de acetilação resultou em acréscimo de aproximadamente 17,7%. Esses ganhos indicam que as alterações químicas e morfológicas promovidas pelos tratamentos favoreceram a interação entre a superfície da biomassa e os hidrocarbonetos presentes no petróleo.

A superioridade da fibra tratada com LIP pode estar relacionada à combinação entre preservação parcial da lignina, reorganização da estrutura lignocelulósica e aumento da acessibilidade superficial. Embora a mercerização seguida de acetilação tenha promovido modificações mais intensas na composição química, a maior remoção de lignina pode ter reduzido parte das estruturas aromáticas responsáveis pela afinidade com compostos oleosos. No tratamento com LIP, por outro lado, a fibra manteve maior teor de lignina e apresentou alterações suficientes para favorecer a interação com o petróleo, sem comprometer excessivamente a estrutura original.

Esses resultados reforçam que o desempenho sorvente não depende apenas da intensidade da modificação química, mas do equilíbrio entre a exposição da superfície, a redução da hidrofilicidade, a preservação de estruturas oleofílicas e a manutenção da integridade da fibra. Assim, tratamentos mais agressivos nem sempre resultam, necessariamente, na maior capacidade de biossorção.

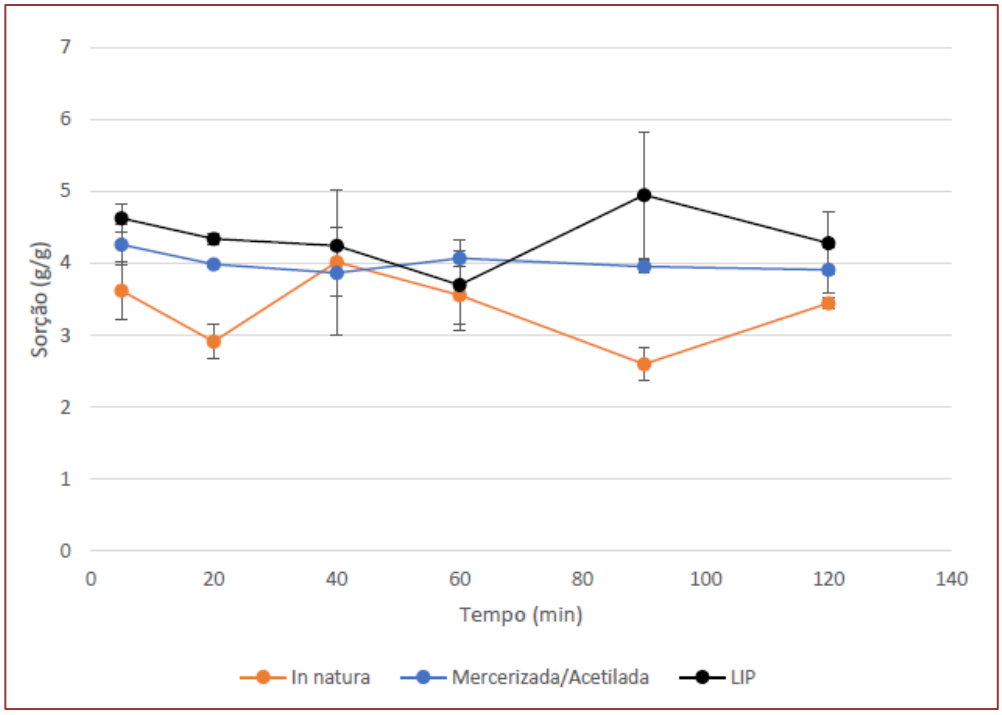
A comparação entre as condições demonstra, portanto, que os pré-tratamentos constituem uma estratégia eficiente para melhorar o desempenho da fibra de coco como biossorvente de petróleo. Entre as alternativas avaliadas, o tratamento com LIP [2-HEA][Ac] apresentou o resultado mais promissor, indicando o potencial dessa tecnologia para o desenvolvimento de materiais sorventes mais eficientes.

4.2. COMPORTAMENTO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO

Além da capacidade máxima de biossorção, a velocidade com que o petróleo é retido pela biomassa constitui um parâmetro importante para avaliar a eficiência de um biossorvente. Em situações de derramamento, materiais capazes de remover rapidamente o contaminante apresentam maior potencial de aplicação, pois contribuem para reduzir sua dispersão e os impactos ambientais associados.

Com o objetivo de avaliar a influência do tempo de contato entre o petróleo e as fibras de coco, foram realizados ensaios de biossorção nos tempos de 5, 20, 40, 60, 90 e 120 minutos. Os perfis cinéticos obtidos para a fibra *in natura*, mercerizada/acetilada e tratada com líquido iônico prótico [2-HEA][Ac] são apresentados na Figura 2.

Figura 2 – Comportamento cinético de sorção entre todas as fibras de coco estudadas.



Os valores médios da capacidade de biossorção das fibras de coco ao longo dos diferentes tempos de contato são apresentados na Tabela 2. De modo geral, observa-se que as três condições experimentais apresentaram elevada capacidade de retenção de petróleo desde os primeiros minutos de contato, com pequenas variações ao longo do período avaliado.

Tabela 2 - Evolução da capacidade de biossorção das fibras de coco pré-tratadas em função do tempo de contato com o petróleo.

Tempo (min)	Fibra in natura ($g \cdot g^{-1}$)	Fibra mercerizada/ acetilada ($g \cdot g^{-1}$)	Fibra tratada com LIP [2-HEA][Ac] ($g \cdot g^{-1}$)
5	3,62 ± 0,40	4,26 ± 0,28	4,63 ± 0,20
20	2,91 ± 0,24	3,99 ± 0,04	4,34 ± 0,08
40	4,02 ± 1,01	3,87 ± 0,32	4,24 ± 0,26
60	3,55 ± 0,39	4,07 ± 0,10	3,70 ± 0,63
90	2,60 ± 0,23	3,95 ± 0,09	4,95 ± 0,88
120	3,44 ± 0,07	3,91 ± 0,31	4,28 ± 0,43

Conforme apresentado na Figura 2 e na Tabela 2, a fibra tratada com LIP [2-HEA][Ac] apresentou, de maneira geral, os maiores valores de biossorção durante o período experimental, seguida pela fibra mercerizada/acetilada e pela fibra *in natura*. Apesar dessas diferenças na capacidade de retenção, as três fibras exibiram comportamento temporal semelhante, caracterizado por elevada biossorção nos primeiros minutos e posterior estabilização do processo.

Independentemente do tratamento empregado, observou-se que nos primeiros cinco minutos de contato já houve uma capacidade expressiva de biossorção pelas fibras de coco. Após esse período, as três fibras apresentaram pequenas variações na capacidade de sorção, indicando que o sistema atingiu rapidamente uma condição próxima ao equilíbrio.

Embora tenham apresentado capacidades de sorção distintas, os perfis cinéticos das fibras foram bastante semelhantes. A fibra *in natura* apresentou discretas oscilações ao longo do experimento, enquanto as fibras submetidas aos pré-tratamentos exibiram comportamento mais uniforme, mantendo valores praticamente constantes durante todo o período avaliado. Esse resultado indica que as modificações promovidas pelos tratamentos contribuíram para tornar o processo de biossorção mais estável, sem alterar significativamente a velocidade com que o petróleo foi inicialmente retido.

A rápida retenção do petróleo observada nos primeiros minutos é característica de biossorventes lignocelulósicos e está relacionada à elevada disponibilidade inicial de sítios ativos na superfície da fibra. À medida que esses sítios são ocupados, a taxa de biossorção diminui progressivamente até que seja estabelecido o equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção. Esse comportamento tem sido descrito para diferentes resíduos agroindustriais utilizados na remoção de petróleo, corroborando os resultados obtidos neste estudo.

Sob o ponto de vista operacional, esse comportamento é particularmente vantajoso para aplicações em resposta a derramamentos de petróleo, pois demonstra que poucos minutos de contato são suficientes para que as fibras atinjam elevada capacidade de sorção. Essa característica reduz o tempo necessário para a recuperação do contaminante e amplia o potencial de utilização desses materiais em situações reais de emergência.

4.3. COMPARAÇÃO COM A LITERATURA

Os resultados obtidos neste estudo corroboram o comportamento cinético descrito para diversos biossorventes lignocelulósicos utilizados na remoção de petróleo. De modo geral, observa-se que a maior parte da biossorção ocorre nos primeiros minutos de contato entre o adsorvente e o contaminante, sendo seguida por uma fase de estabilização, na qual a velocidade de sorção diminui progressivamente até o estabelecimento do equilíbrio. Esse comportamento tem sido relatado para diferentes biomassas vegetais, incluindo fibras de coco, palma e outros resíduos agroindustriais (ANNUNCIADO; SYDENSTRICKER; AMICO, 2005; NWADIOGBU; AJIWE; OKOYE, 2016; ABDELWAHAB; NASR; THABET, 2017; DIN et al., 2017; LUIS-ZÁRATE et al., 2018; CARDOSO et al., 2021; CARDOSO et al., 2025b).

A rápida biossorção observada nos instantes iniciais está associada à elevada disponibilidade de sítios ativos na superfície das fibras. Durante essa etapa, os poros e grupos funcionais acessíveis encontram-se livres para interagir com os hidrocarbonetos presentes no petróleo, favorecendo elevadas taxas de retenção. À medida que esses sítios são progressivamente ocupados, a velocidade de biossorção diminui, conduzindo o sistema ao equilíbrio.

Resultados semelhantes foram reportados por Abdelwahab, Nasr e Thabet (2017), ao avaliarem fibras de palma submetidas a tratamentos alcalino e ácido. Além do rápido estabelecimento do equilíbrio, os autores verificaram que os tratamentos químicos aumentaram a capacidade de sorção em relação à biomassa *in natura*, evidenciando que modificações estruturais da parede celular podem favorecer a interação entre os materiais lignocelulósicos e os hidrocarbonetos. Esse comportamento está de acordo com os resultados obtidos para as fibras de coco pré-tratadas, que apresentaram desempenho superior ao da fibra não modificada.

Os resultados obtidos neste trabalho também estão em concordância com estudos anteriores desenvolvidos pelo próprio grupo de pesquisa. Cardoso et al. (2017, 2021 e 2025b), utilizando fibras de coco submetidas à agitação reciprocante para simulação da hidrodinâmica marinha, verificaram que a maior capacidade de biossorção ocorreu nos primeiros cinco minutos de contato, seguida por pequenas oscilações ao longo do tempo. Embora os valores absolutos de sorção sejam distintos, em função das diferenças nas características do petróleo empregado, o comportamento cinético observado foi semelhante ao encontrado no presente estudo, reforçando que a rápida retenção inicial constitui uma característica intrínseca das fibras de coco utilizadas como biossorventes.

De forma geral, a concordância entre os resultados obtidos neste trabalho e aqueles descritos na literatura demonstra que a cinética de biossorção observada para as fibras de coco pré-tratadas segue o padrão esperado para materiais lignocelulósicos. Além disso, evidencia que os pré-tratamentos empregados aumentaram a capacidade de retenção de petróleo sem alterar a dinâmica do processo, preservando a rápida resposta característica desses biossorventes.

Os resultados apresentados neste capítulo demonstram o desempenho experimental das fibras de coco submetidas aos diferentes pré-tratamentos. Entretanto, compreender apenas a capacidade de biossorção não é suficiente para explicar os mecanismos envolvidos no processo. Torna-se necessário avaliar como ocorre a interação entre o petróleo e a superfície das fibras ao longo do tempo, bem como verificar qual modelo matemático representa de forma mais adequada o comportamento experimental observado. Essa abordagem é apresentada no capítulo seguinte, por meio dos ajustes aos modelos cinéticos da biossorção.

CAPÍTULO

05 Ajuste aos modelos cinéticos da biossorção de petróleo por fibras de coco pré-tratadas

5.1. FUNDAMENTOS DA MODELAGEM CINÉTICA

A determinação da capacidade de biossorção permite quantificar a quantidade de petróleo retida pelo biossorvente, porém não fornece informações sobre a velocidade com que esse processo ocorre nem sobre os mecanismos responsáveis pela interação entre o adsorvente e o adsorvato. Para compreender essas etapas, empregam-se modelos cinéticos capazes de descrever matematicamente o comportamento experimental observado ao longo do tempo.

O estudo da cinética de adsorção e seus modelos matemáticos é uma análise necessária, uma vez que é possível compreender o efeito do tempo nas interações entre adsorvente e adsorvato e assim verificar os mecanismos ou etapas limitantes da adsorção. Dentre os diversos modelos cinéticos existentes, os mais comumente utilizados são o modelo de pseudo-primeira-ordem (modelo de Lagergren) e o modelo pseudo-segunda-ordem (modelo de Ho).

MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

A equação cinética de pseudo-primeira ordem proposta por Lagergren (1898), representa os casos em que a difusão através do filme que envolve as partículas de adsorvente para a superfície dessas (difusão superficial) é a etapa limitante da adsorção. Este modelo é expresso através da Equação 1 linearizada (HAMEED, MAHMOUD e AHMAD, 2008).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2{,}303} t \quad (1)$$

Em que: qe e q(t) são as capacidades de adsorção do soluto em equilíbrio e em um tempo t em (g/g), respectivamente, e k1 é a constante de velocidade da reação de adsorção de pseudo-primeira-ordem em min-1.

MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

As reações envolvendo processos de pseudo-segunda ordem são fortemente influenciadas pela quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente e pela quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio. Indicando que a taxa de reação é diretamente proporcional ao número de sítios ativos na superfície do adsorvente. O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso pela Equação 2 (HO e MCKAY, 1998).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

Em que: k2 é a constante cinética de pseudo-segunda-ordem de adsorção em g.g-1min-1. Neste estudo, os resultados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, modelos amplamente empregados na avaliação de materiais lignocelulósicos utilizados na remoção de hidrocarbonetos. A comparação entre os ajustes obtidos permitiu identificar o modelo que melhor descreve o comportamento das fibras de coco submetidas aos diferentes pré-tratamentos.

5.2. AJUSTES DOS MODELOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram utilizados para correlação dos dados experimentais. Foi realizado uma análise dos gráficos, bem como dos coeficientes de correlação (R2). O modelo com R2 próximo a 1 indica que os dados experimentais estão de acordo com os dados teóricos e a partir daí se torna o modelo mais adequado.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros cinéticos calculados para cada um dos modelos estudados. Esses parâmetros foram encontrados a partir da regressão linear dos gráficos de cada modelo (Equação 1 e 2).

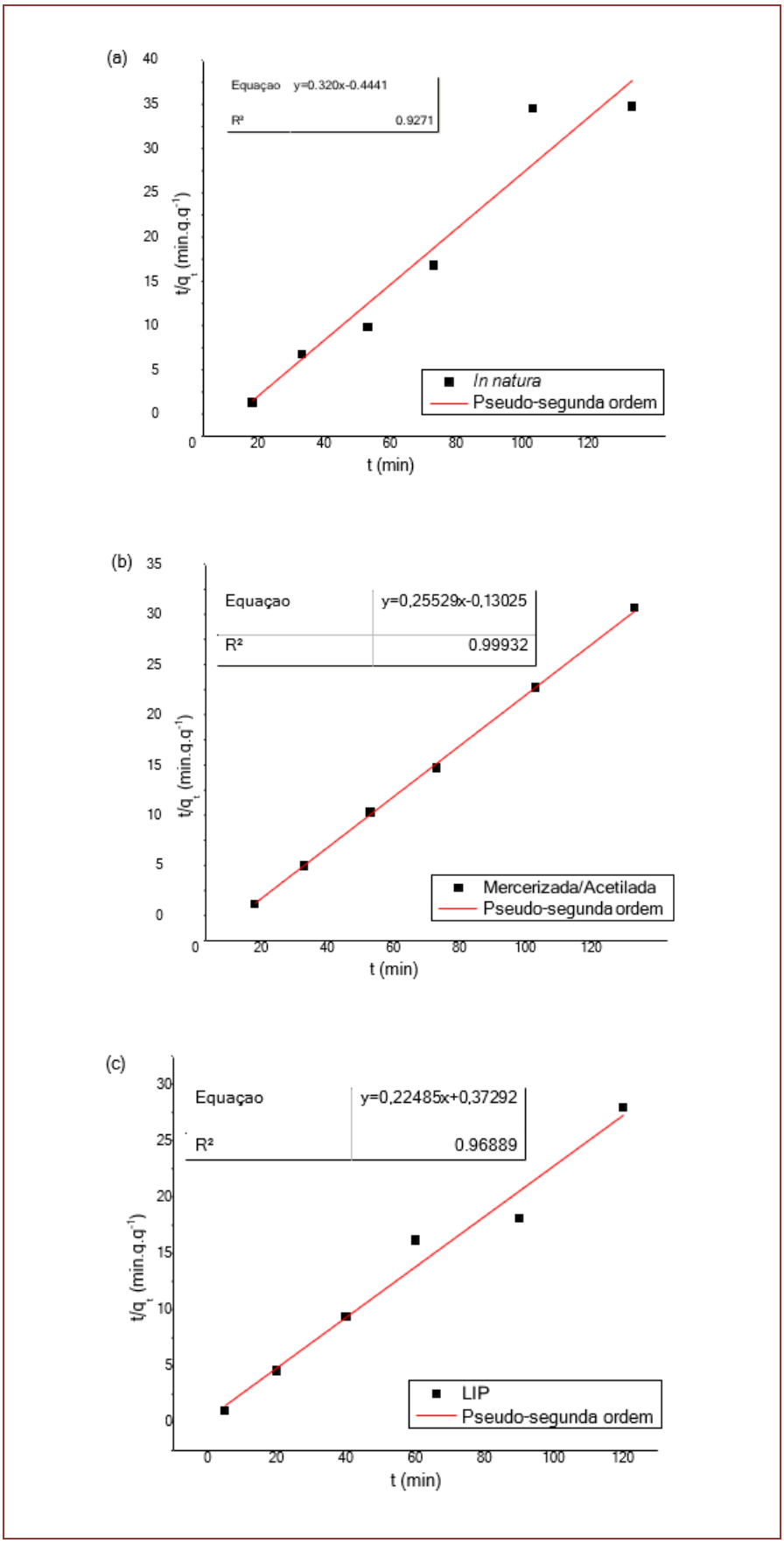
Tabela 2 – Parâmetros modelos cinéticos das fibras in natura, mercerizada/acetilada e LIP.

Parâmetros dos modelos cinéticos			
		Pseudo-primeira ordem	**Pseudo-segunda ordem**
Fibras	**qe (g/g)**	**R^2**	**R^2**
In natura	3,62	0,8181	0,9270
Mercerizada/acetilada	4,26	0,8256	0,9993
[2-HEA][Ac]	4,63	0,8586	0,9680

Fonte: Própria.

Os maiores valores de coeficiente de determinação (R^2) foram obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que esse modelo descreve de forma mais adequada o comportamento cinético da biossorção para todas as fibras de coco avaliadas. Além dos elevados valores de R^2, observou-se maior concordância entre as capacidades de biossorção experimentais (qe,exp) e aquelas estimadas pelo modelo (qe,calc), reforçando a qualidade do ajuste obtido. A comparação entre os dados experimentais e os valores previstos pelo modelo pode ser observada na Figura 1, na qual os pontos representam os resultados experimentais e as linhas contínuas correspondem aos valores calculados a partir da cinética linearizada.

Figura 1 – Ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais das fibras de coco in natura (a), mercerizada/acetilada (b) e tratada com LIP [2-HEA][Ac] (c).



Embora o modelo de pseudo-primeira ordem tenha representado satisfatoriamente a etapa inicial da biossorção, foram observadas maiores diferenças entre os valores experimentais e aqueles estimados, evidenciando menor capacidade de descrever todo o processo de sorção. Em contraste, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou excelente concordância com os resultados experimentais para as três condições avaliadas, reproduzindo de forma consistente a evolução da biossorção ao longo do tempo.

O melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem foi observado tanto para a fibra *in natura* quanto para as fibras submetidas aos diferentes pré-tratamentos. Esse comportamento indica que, embora as modificações químicas tenham aumentado a capacidade de biossorção, elas não alteraram o mecanismo cinético predominante do processo, sugerindo que a dinâmica de ocupação dos sítios ativos permaneceu semelhante entre as diferentes condições experimentais.

Resultados semelhantes têm sido frequentemente reportados para biossorventes lignocelulósicos utilizados na remoção de petróleo e derivados, nos quais o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta melhor desempenho na descrição dos dados experimentais. Esse modelo é geralmente associado à participação de interações superficiais entre o adsorvente e o adsorvato, embora sua adoção, isoladamente, não seja suficiente para confirmar a ocorrência exclusiva de mecanismos de quimissorção. Dessa forma, os resultados obtidos indicam que o modelo de pseudo-segunda ordem representa adequadamente a cinética de biossorção das fibras estudadas, fornecendo uma descrição consistente do processo de retenção do petróleo.

Os resultados obtidos neste capítulo complementam as observações experimentais apresentadas anteriormente, demonstrando que as fibras de coco pré-tratadas não apenas apresentam maior capacidade de biossorção, mas também mantêm uma cinética rápida e eficiente, característica desejável para aplicações em resposta a derramamentos de petróleo em ambientes aquáticos.

Entretanto, a modelagem cinética descreve apenas a velocidade com que o processo de biossorção ocorre. Para compreender a capacidade máxima de retenção de petróleo pelas fibras e caracterizar a interação entre adsorvente e adsorvato em condições de equilíbrio, torna-se necessária a aplicação de modelos de isotermas de adsorção. Esses aspectos são discutidos no capítulo seguinte, dedicado à modelagem do equilíbrio de biossorção.

CAPÍTULO

06 Modelagem do equilíbrio de biossorção de petróleo por fibras de coco pré-tratadas

6.1. FUNDAMENTOS DO EQUILÍBRIO DE BIOSSORÇÃO

Enquanto a modelagem cinética permite compreender a velocidade com que ocorre a biossorção, os modelos de equilíbrio descrevem a distribuição do adsorvato entre a fase líquida e a superfície do biossorvente após o estabelecimento do equilíbrio. Esses modelos constituem importantes ferramentas para a interpretação dos mecanismos envolvidos no processo, permitindo estimar a capacidade máxima de retenção do material e a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

O comportamento do equilíbrio é normalmente representado por meio de isotermas de adsorção, que expressam a relação entre a concentração do adsorvato na solução em equilíbrio (Ce) e a quantidade adsorvida por unidade de massa do biossorvente (q), mantendo-se a temperatura constante. A partir dessas relações é possível descrever matematicamente o processo de biossorção e estimar parâmetros fundamentais para o dimensionamento e a avaliação do desempenho de novos materiais sorventes (NASCIMENTO et al., 2014).

Diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos para representar o equilíbrio de adsorção, entre os quais destacam-se Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin, Dubinin-Radushkevich e Sips (MAGDALENA, 2010; RANGABHASHIYAM et al., 2014; CARDOSO et al., 2025a). Entretanto, em estudos envolvendo biossorventes aplicados à remoção de petróleo, os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips são os mais frequentemente empregados, por fornecerem parâmetros capazes de descrever a capacidade máxima de biossorção, a heterogeneidade da superfície e a afinidade entre adsorvente e adsorvato.

Neste estudo, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, permitindo avaliar qual isoterma representa de forma mais adequada o comportamento de equilíbrio das fibras de coco submetidas aos diferentes pré-tratamentos.

MODELO LANGMUIR

A equação da isoterma de Langmuir apresenta algumas hipóteses de que existe um número definido de sítios, esses sítios possuem energia equivalentes e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, a adsorção ocorre em monocamada e por fim, cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. A Equação 1 representa esse modelo (BHAGYA et al., 2016):

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Em que: q é a quantidade do soluto adsorvido por grama de sorvente no equilíbrio (g/g); qmax é a capacidade máxima de adsorção; KL é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L/g); e Ce é concentração do adsorvato no equilíbrio (g/L).

MODELO DE FREUNDLICH

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a trazer equações matemáticas relacionadas a interação entre adsorvente e adsorvato (NASCIMENTO et al, 2014). Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (FEBRIANTO et al., 2009). A Equação 2 representa a isoterma de Freundlich.

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Em que: q é a quantidade do soluto adsorvido por grama de solvente no equilíbrio (g/g); 1/n é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; KF é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich; e Ce é a concentração de equilíbrio na solução (g/L).

MODELO DE SIPS

O modelo de Sips possui características dos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo excelente para descrever sistemas de sorção líquido-sólido com ampla faixa de concentração (Equação 3). Quando aplicado a baixas concentrações, a adsorção reduz-se a isoterma de Freundlich, enquanto, à altas concentrações, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas, que é uma característica da isoterma de Langmuir (SIPS, 1948).

$$q = \frac{q_{ms}(bC)^{1/n}}{1+(bC)^{1/n}} \quad (3)$$

Em que: q é a quantidade do soluto adsorvido por grama de solvente no equilíbrio (g/g); qms é a capacidade máxima de adsorção do modelo de Sips; b é a constante de isoterma de Sips; n é o expoente do modelo de Sips; e C é a concentração de equilíbrio na solução (g/L).

Considerando as diferentes hipóteses adotadas por cada modelo de equilíbrio, torna-se importante compreender suas principais características antes da análise dos resultados experimentais. De maneira geral, os modelos diferem quanto à forma de representação da superfície adsorvente, à distribuição dos sítios ativos e ao comportamento da adsorção em função da concentração do adsorvato. A Tabela 1 apresenta um resumo das principais características e aplicações dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, utilizados neste estudo.

Tabela 1 - Características dos principais modelos de isotermas de equilíbrio utilizados na modelagem da biossorção de petróleo.

Modelo	Característica principal	Aplicação
Langmuir	Superfície homogênea e adsorção em monocamada.	Estimativa da capacidade máxima de biossorção e da afinidade entre adsorvente e adsorvato.
Freundlich	Superfície heterogênea e adsorção em multicamadas.	Descrição de biossorventes com sítios ativos de diferentes energias.
Sips	Combina características dos modelos de Langmuir e Freundlich.	Modelagem de sistemas heterogêneos em ampla faixa de concentração.

Fonte: Elaborada pela autora com base em Magdalena (2010), Rangabhashiyam et al. (2014), Nascimento et al. (2014) e Sips (1948).

6.2. EQUILÍBRIO DE BIOSSORÇÃO DE PETRÓLEO PELAS FIBRAS DE COCO

O teste de equilíbrio de sorção é realizado para indicar a quantidade máxima de petróleo que as fibras são capazes de adsorver, construindo curvas de equilíbrio de sorção. A parte experimental foi de acordo com o procedimento do Capítulo 4. A massa dos adsorventes, a temperatura, a salinidade da água e o tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente permaneceram constantes (NWADIOGBU et al., 2016).

As diferentes concentrações iniciais de petróleo foram calculadas a partir dos volumes de água salina e de petróleo adicionados ao sistema, considerando-se a densidade do petróleo proveniente da Bacia de Campos utilizado nos experimentos. A quantidade de petróleo foi variada entre as condições experimentais, mantendo-se constante o volume total do sistema, conforme Tabela 2. Assim como os resultados cinéticos, os dados encontrados nas isotermas também foram aplicados no teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Tabela 2 – Variação da concentração do petróleo para o experimento de equilíbrio de sorção.

VOLUME DE ÓLEO CRU (mL)	VOLUME ÁGUA SALINA (mL)
0	100
2	98
4	96
6	94
8	92
10	90

FONTE: Própria.

Os resultados obtidos com o equilíbrio de adsorção de petróleo com as fibras de coco *in natura* (Figura 1), mercerizadas e acetiladas (Figura 2) e tratadas com LIP (Figura 3) estão apresentadas. De acordo com os gráficos, foram observados que as fibras de coco *in natura* iniciaram uma inalterabilidade significativa na sorção a partir do derramamento

de aproximadamente 4,0mL de petróleo em 96mL de água salina. Já as fibras com tratamentos químicos, esse comportamento se deu desde aproximadamente 6,0 mL de petróleo derramado em 94,0 mL de água salina para 0,5 g de fibra.

Figura 1 – Curva de equilíbrio de sorção das fibras *in natura*.

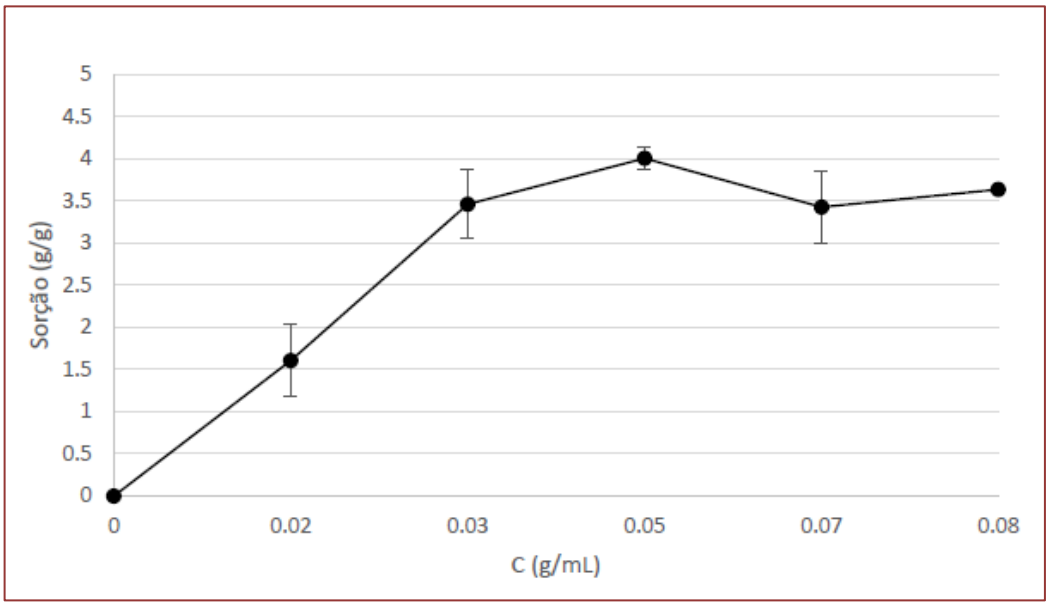


Figura 2 – Curva de equilíbrio de sorção das fibras mercerizadas e acetiladas.

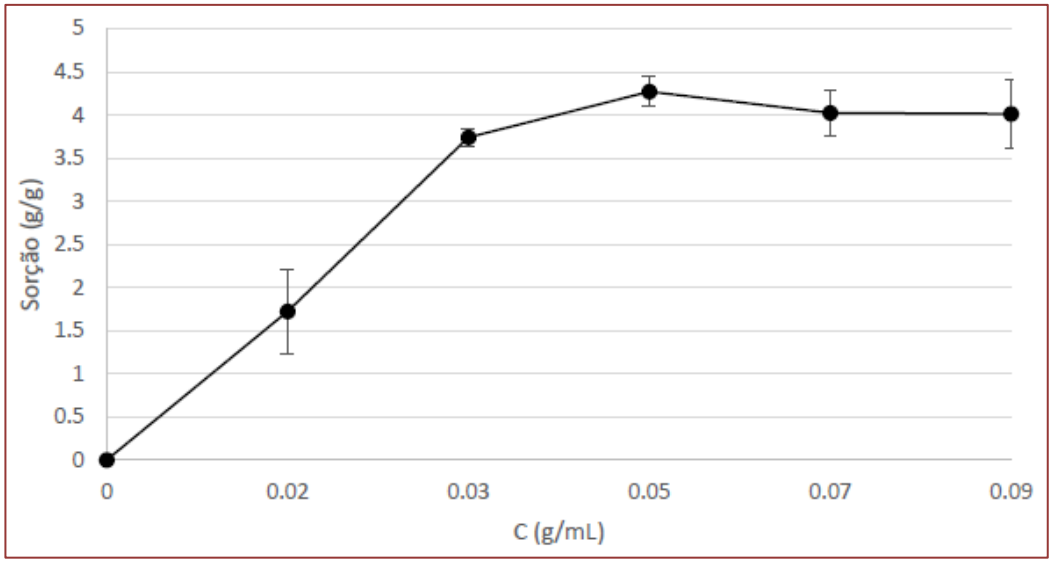
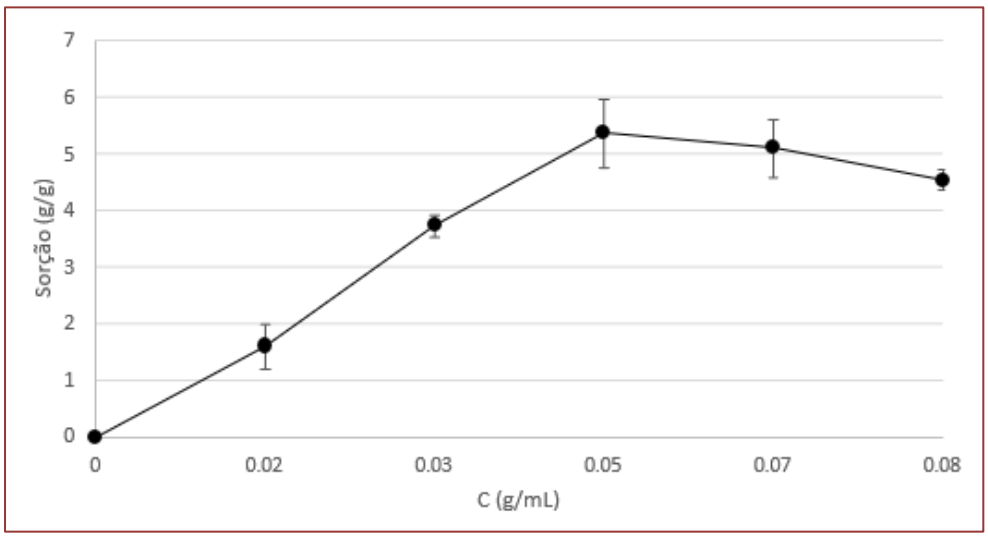


Figura 3 – Curva de equilíbrio de sorção das fibras tratadas com LIP.



A partir daí, as fibras com tratamentos possuem capacidade de adsorver uma quantidade maior de petróleo em relação à fibra *in natura*, decorrente das modificações superficiais ocorridas que tornam os espaços mais disponíveis dessas fibras para interagir com o óleo. Esse comportamento está diretamente relacionado às modificações estruturais discutidas nos capítulos anteriores. A remoção parcial de componentes amorfos da parede celular, o aumento da rugosidade superficial e a maior exposição dos sítios de interação favoreceram a incorporação do petróleo pelas fibras tratadas, refletindo em maiores capacidades de biossorção quando comparadas ao material *in natura*. Dessa forma, as curvas de equilíbrio demonstram, de maneira qualitativa, o efeito positivo dos pré-tratamentos sobre o desempenho do biossorvente e fornecem a base para a aplicação dos modelos matemáticos de isotermas, apresentados na seção seguinte.

6.3. AJUSTE DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO AOS DADOS EXPERIMENTAIS

Após a obtenção das curvas de equilíbrio de biossorção, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, com o objetivo de descrever matematicamente o comportamento de adsorção das fibras de coco *in natura*, mercerizadas/acetiladas e tratadas com líquido iônico prótico [2-HEA][Ac]. A aplicação desses modelos permite estimar parâmetros relacionados à capacidade máxima de biossorção, à afinidade entre o petróleo e o biossorvente e às características da superfície adsorvente, contribuindo para a compreensão dos mecanismos envolvidos no processo.

Os parâmetros obtidos para cada modelo são apresentados na Tabela 3, enquanto a Figura 4 ilustra os ajustes das isotermas aos dados experimentais para as diferentes condições de tratamento das fibras.

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos de equilíbrio de sorção das fibras in natura, mercerizada/acetilada e LIP.

PARÂMETROS DOS MODELOS										
Fibras	**Freundlich**			**Langmuir**			**Sips**			
	R^2	K_F	N	R^2	K_L	Q_{max}	R^2	Q_{ms}	B	n
In natura	0,856	9,337	2,918	0,899	47,661	4,902	0,974	3,678	2.85E8	4,783
Mercerizada /acetilada	0,888	10,928	2,757	0,931	44,525	5,531	0,993	4,118	3,63E6	3,692
LIP	0,839	17,573	2,101	0,884	26,829	7,640	0,971	5,810	900,27	2,461

Fonte: Própria.

Figura 4- Ajuste dos modelos de Freundlich (a–c), Langmuir (d–f) e Sips (g–i) aos dados experimentais das fibras in natura, mercerizadas/acetiladas e tratadas com LIP.

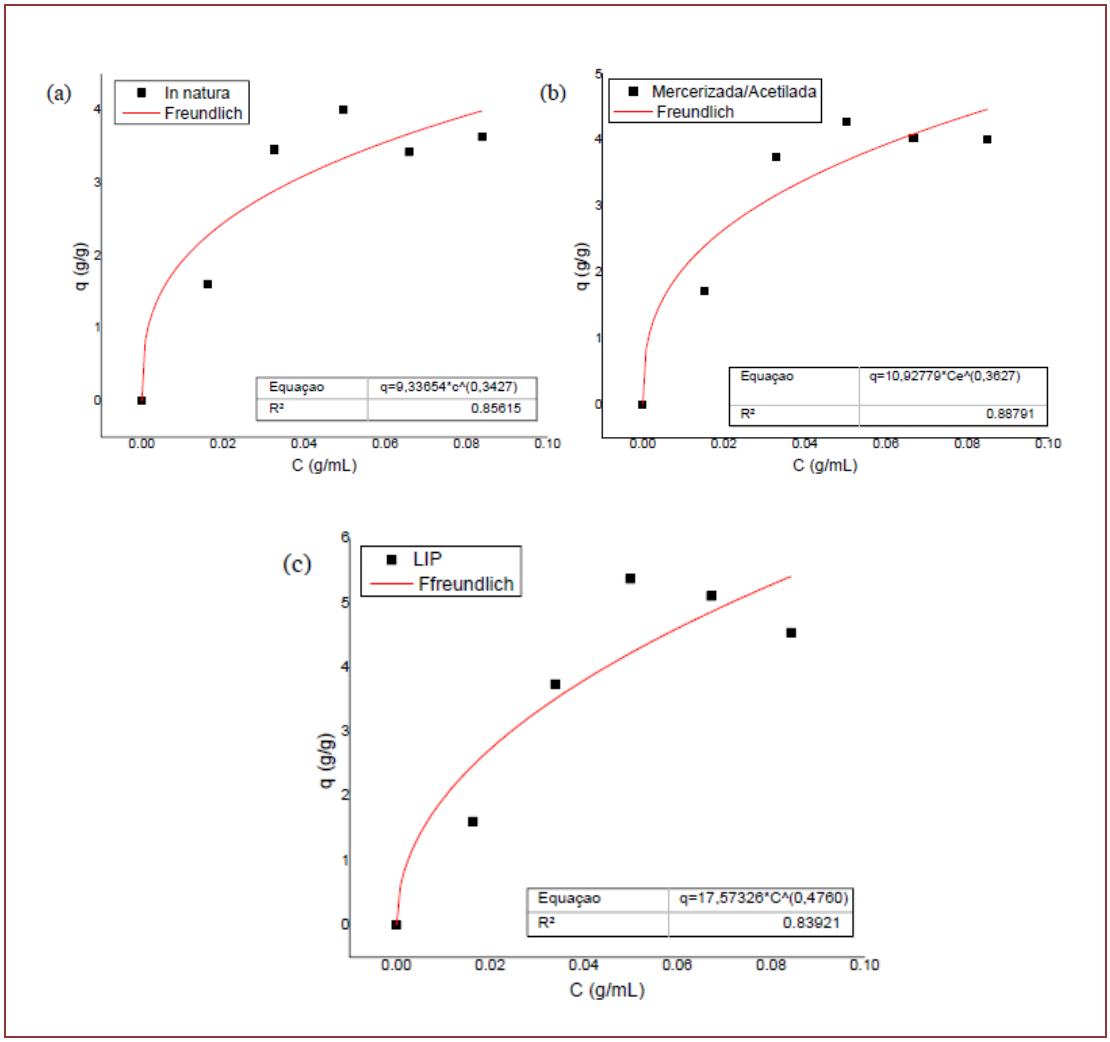


Figura 4- Ajuste dos modelos de Freundlich (a–c), Langmuir (d–f) e Sips (g–i) aos dados experimentais das fibras in natura, mercerizadas/acetiladas e tratadas com LIP. (continuação)

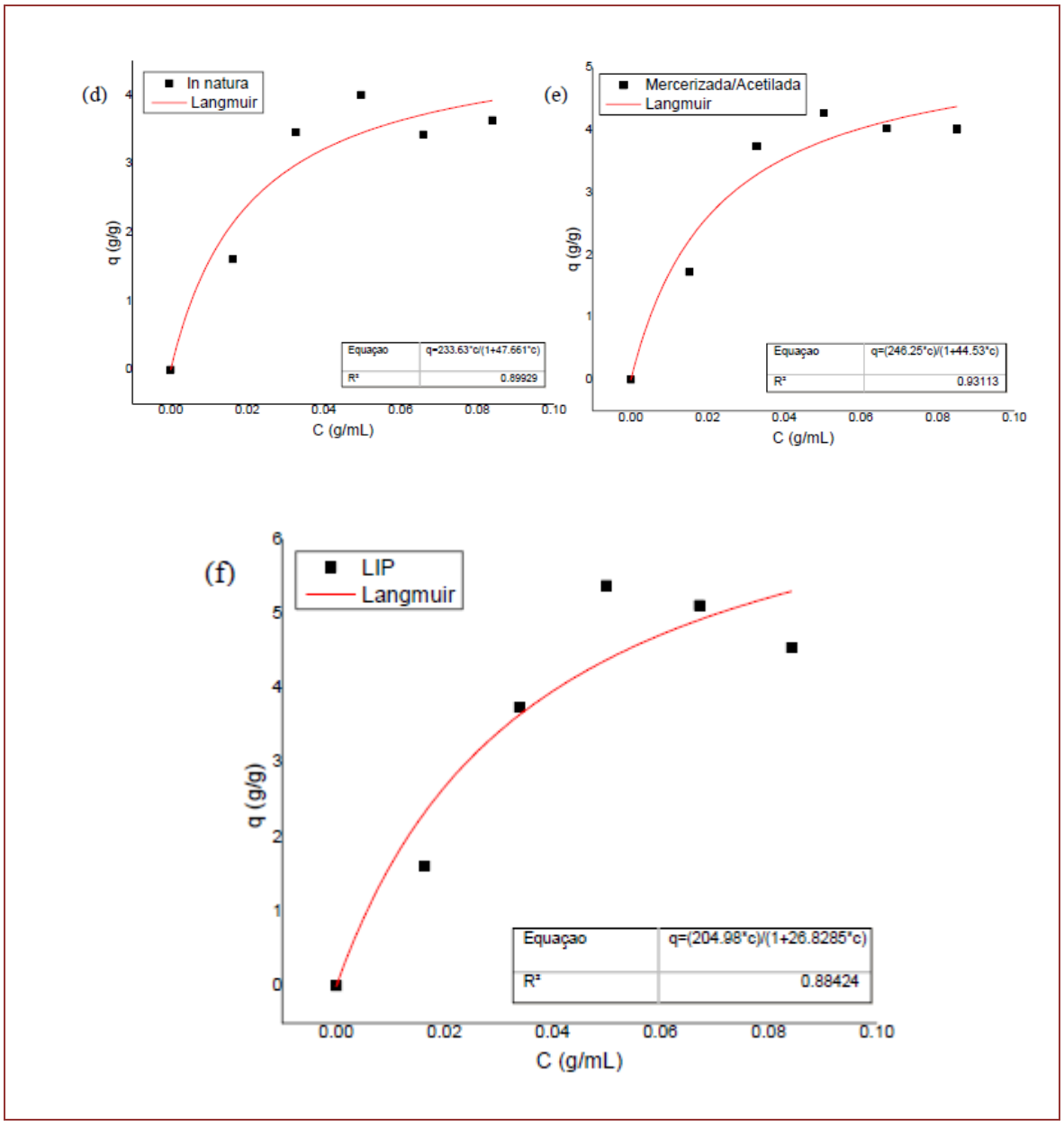
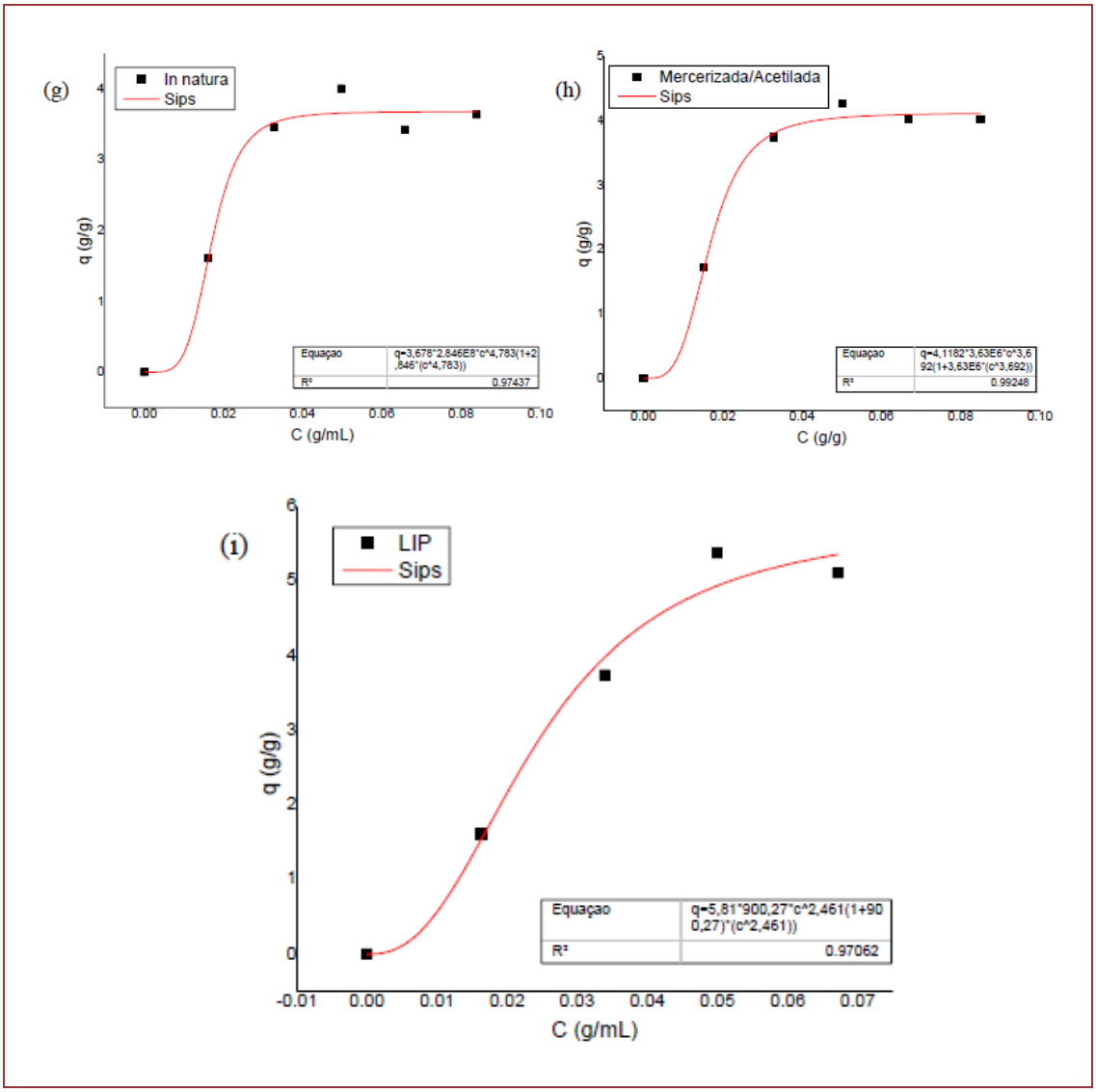


Figura 4- Ajuste dos modelos de Freundlich (a–c), Langmuir (d–f) e Sips (g–i) aos dados experimentais das fibras in natura, mercerizadas/acetiladas e tratadas com LIP. (continuação)



Observando a Tabela 3 e a Figura 4, pode-se verificar que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio foi a isoterma de Sips para todas as fibras estudadas. Para a fibra *in natura* o coeficiente de correlação encontrado foi 0,9706, para a fibra tratada com mercerização/acetilação o valor de R2 0,9925, já a fibra tratada com LIP encontrou R2 0,9744. Esses valores indicam que quando aplicado baixas concentrações de petróleo, a adsorção da fibra de coco se reduz a isoterma de Freundlich (multicamadas), enquanto à altas concentrações, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas (Langmuir). Por esse motivo, os coeficientes de correlação dos modelos de Langmuir e Freundlich são aceitáveis estatisticamente, mas não são apropriados para descrever individualmente o processo de adsorção de petróleo pelas fibras de coco.

Em baixas concentrações é possível verificar uma adsorção mais acentuada, sendo resultado do comportamento de adsorção multicamadas, onde existe interação do petróleo com a fibra e com o próprio petróleo. Conforme aumenta a concentração, a adsorção é reduzida até o equilíbrio, uma vez que a interação é monocamada, com menos grupos funcionais disponíveis para a interação do adsorvato e adsorvente, já que a interação do petróleo é apenas com a fibra de coco.

Nwadiogbu et al. (2016) analisaram a sorção de óleo cru pelas espigas de milho com tratamento de acetilação (ácido acético). O comportamento de adsorção de petróleo bruto foi discutido e os modelos cinéticos empregados sugerem que o processo de sorção ocorre através de uma reação de superfície e mecanismo de difusão intrapartículas. Os dados de isoterma de equilíbrio foram analisados usando o método de Langmuir e Isotermas de Freundlich. Com base nos coeficientes de regressão, a isoterma de Langmuir proporcionou o melhor ajuste aos dados experimentais. As capacidades máximas de adsorção em monocamada foram de 6,8 g/g e 4,3 g/g para as espigas de milho acetiladas e cruas, respectivamente. Os resultados apresentados e discutidos neste estudo indicaram que as espigas de milho acetiladas são sorventes adequados com potencial para desenvolvimento adicional para tratamento de derramamento de óleo. Além disso, a fibra acetilada adsorveu 2,50 g/g, enquanto a fibra crua adsorveu apenas 2,08 g/g.

De maneira geral, os resultados demonstram que os pré-tratamentos aplicados às fibras de coco promoveram melhorias não apenas na capacidade de biossorção, mas também no comportamento de equilíbrio do sistema. O melhor ajuste da isoterma de Sips evidencia que a biossorção de petróleo ocorre em uma superfície com características heterogêneas, apresentando transição entre adsorção em multicamadas, predominante em baixas concentrações de petróleo, e formação de monocamada à medida que os sítios ativos são progressivamente ocupados. Essa interpretação reforça as alterações estruturais e químicas promovidas pelos tratamentos, discutidas nos capítulos anteriores, e confirma o potencial das fibras de coco pré-tratadas como biossorventes eficientes para aplicações em resposta a derramamentos de petróleo.

CAPÍTULO

07 Considerações finais e perspectivas futuras

Este livro teve como objetivo investigar o efeito de diferentes pré-tratamentos na estrutura e no desempenho da fibra de coco como biossorvente para derramamentos de petróleo. Os resultados demonstraram que as modificações químicas promoveram alterações significativas na composição química, na morfologia superficial e na disponibilidade de sítios ativos, refletindo diretamente na eficiência da biossorção.

Ao longo dos capítulos, verificou-se que os pré-tratamentos promoveram modificações estruturais e químicas capazes de aumentar a capacidade de biossorção das fibras de coco. As análises de caracterização evidenciaram alterações na composição lignocelulósica, na morfologia superficial e na disponibilidade de grupos funcionais, enquanto os ensaios experimentais demonstraram incremento na retenção de petróleo em relação à fibra *in natura*. A modelagem cinética indicou que o processo foi adequadamente descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem, enquanto a modelagem de equilíbrio revelou melhor ajuste à isoterma de Sips, evidenciando a complexidade das interações entre o petróleo e a superfície do biossorvente.

Os resultados apresentados ampliam o conhecimento sobre a aplicação de resíduos lignocelulósicos na remediação ambiental, demonstrando que pré-tratamentos químicos podem aumentar significativamente o desempenho de biossorventes naturais sem comprometer a rapidez do processo de biossorção. Além disso, a integração entre caracterização físico-química, estudos cinéticos e modelagem de equilíbrio fornece uma compreensão mais abrangente dos mecanismos envolvidos na interação entre petróleo e fibras vegetais.

Embora os resultados obtidos demonstrem o potencial dos pré-tratamentos para aumentar a eficiência da biossorção, o estudo foi desenvolvido em condições laboratoriais controladas, que não reproduzem integralmente a complexidade dos ambientes marinhos naturais. Fatores como hidrodinâmica, intemperismo do petróleo, presença de matéria orgânica dissolvida e variações ambientais podem influenciar o desempenho dos biossorventes em aplicações reais.

A crescente demanda por tecnologias sustentáveis para resposta a derramamentos de petróleo reforça a importância do desenvolvimento de biossorventes obtidos a partir de resíduos agroindustriais. Nesse contexto, as fibras de coco pré-tratadas apresentam elevado potencial para integrar soluções ambientalmente responsáveis, conciliando valorização de resíduos, economia circular e proteção dos ecossistemas aquáticos. Espera-se que os conhecimentos reunidos neste livro sirvam como base para novas pesquisas e contribuam para o avanço de tecnologias de remediação mais eficientes e sustentáveis.

Os resultados apresentados ampliam o conhecimento sobre a aplicação de resíduos lignocelulósicos na remediação ambiental, demonstrando que os pré-tratamentos produziram alterações químicas e morfológicas e foram associados a aumentos numéricos na capacidade de sorção, sendo observada diferença estatisticamente significativa entre a fibra tratada com LIP e a fibra de referência (*in natura*) nas condições avaliadas. Além disso, a integração entre a caracterização físico-química, os estudos cinéticos e a modelagem da sorção contribuem para uma compreensão mais abrangente do comportamento das fibras na interação com o petróleo.

REFERÊNCIAS

[1] ABDELWAHAB, O.; NASR, S. M.; THABET, W. M. Palm fibers and modified palm fibers adsorbents for different oils. **Alexandria Engineering Journal**, v.56, p. 749–755, 2017.

[2] ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. Marine Pollution Bulletin, v. 50, p. 1340–1346, 2005.

[3] ALVAREZ, V. H.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate + (water, methanol, or ethanol)}. Journal Chemistry Thermodynamics, v. 43, p. 997–1010, 2011.

[4] ALVAREZ, V. H.; MATTEDI, S.; AZNAR, M. Density, refraction índex and vapor-liquid equilibria of N-methyl-2-hydroxyethylammonium butyrate plus (methylacetate or ethyl acetate or propyl acetate) ate several temperatures. Journal of Chemical Thermodynamics, v. 62, p. 130-141, 2013.

[5] ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M. J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. Bioresource Technology, v. 101, p. 4851-4861, 2010.

[6] ANUZYTE, E.; VAISIS, V. Natural oil sorbents modification methods for hydrophobicity improvement. Energy Procedia, v. 147, p. 295-300, 2018.

[7] ASADPOUR, R., SAPARI, N. B.; ISA, M. H.; KAKOOEI, S. Acetylation of oil palm empty fruit bunch fiber as an adsorbent for removal of crude oil. Environmental Science and Pollution Research, v. 23, p. 11740 -11750, 2016.

[8] BERGMAN, P.; KIEL, J. Torrefaction for biomass upgrading. In: EUROPEAN BIOMASS CONFERENCE, 14., 2005, Paris. Proceedings... Paris: European Biomass Conference, 2005. p. 17–21.

[9] BHAGYA, N. P.; PRASHANTH, P. A.; RAVEENDRA, R. S.; SATHYANARAYANI, S.; ANANDA, S. NAGABHUSHANA, B. M.; NAGABHUSHANA, H. Adsorption of hazardous cationic dye onto the combustion derived SrTiO3 nanoparticles: Kinetic and isotherm studies. Journal of Asian Ceramic Societies, v.4, n. 1, p. 68-74, 2016.

[10] BRAINER, M. S. de C. P. Coco: Produção e Mercado. Caderno Setorial Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste - ETENE, Banco do Nordeste, n. 206, 13f. 2021.

[11] BRETHAUER, S.; SHAHAB, R.; STUDER, M. H. Impacts of biofilms on the conversion of cellulose. Applied Microbiology and Biotechnology, [S. l.], v. 104, n. 12, p. 5201–5212, jun. 2020.

[12] BUNDHOO, Z. Microwave-assisted conversion of biomass and waste materials to biofuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 82, p. 1149–1177, 2018.

[13] CABRAL, M. M. S.; ABUD, A. K. S.; ROCHA, M. S. R. S.; ALMEIDA, R. M. R. G.; GOMES, M. A. Composição da fibra da casca de coco verde in natura e após pré-tratamentos químicos. ENGEVISTA, v. 19, n. 1, p. 99-108, 2017.

[14] CALADO, V.; BARRETO, D. W.; D`ALMEIDA, J. R. M. Effect of a Two Step Fiber Treatment on the Flexural Mechanical Properties of Sisal-Poliester Composites, Polymers & Polymer Composites, v.11, n. 1, p.31-36, 2003.

[15] CARDOSO, C. K. M.; MOREIRA, I. T. A.; BISPO, A. F.; SANTOS, J. F.; LOBATO, A. K. C. L.; CARDOSO, R. P. G. C; ARAGÃO, T. Natural sorvents in the cleaning of petroleum in marine waters: simulation with the petroleum of the Sergipe Basin. XXI Simpósio Nacional de Bioprocessos, v. 2, 58996, 2017.

[16] CARDOSO, C. K. M.; MATTEDI, S.; LOBATO, A. K. C. L.; MOREIRA, Í. T. A. Remediation of petroleum contaminated saline water using value-added adsorbents derived from waste coconut fibres. Chemosphere, v. 279, 130562, 2021.

[17] CARDOSO, C. K. M.; MOREIRA, Í. T. A.; QUEIROZ, A. F. de S.; OLIVEIRA, O. M. C. de; LOBATO, A. K. de C. L. Bio-Based Sorbents for Marine Oil Spill Response: Advances in Modification, Circularity, and Waste Valorization. Resources, v. 14, 140, 2025a.

[18] CARDOSO, C. K. M.; MOREIRA, Í. T. A.; QUEIROZ, A. F. de S.; OLIVEIRA, O. M. C. de; LOBATO, A. K. de C. L. Multiscale Evaluation of Raw Coconut Fiber as Biosorbent for Marine Oil Spill Remediation: From Laboratory to Field Applications. Resources, v. 14, art. 159, 2025b.

[19] D'ALMEIDA, J. R. M.; D'ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO V. Evaluation of Surface Treatment Effects on the Tensile Strength of Piassava (Attalea funifera) Fibers Using the Weibull Distribution. Polymers from Renewable Resources, v. 1, n.2, p. 91-104, 2010.

[20] DIN, R. U.; NIKOGEORGOS, N.; JELLESEN, M. S.; SHABADI, R.; AMBAT, R. Influence of steam-based pre-treatment using acidic chemistries on the adhesion performance of powder coated aluminium alloy AA6060, International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 74, p. 167-176, 2017.

[21] FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials, v.162, i.2-3, n.15, p. 616-645, 2009.

[22] FERREIRA, J. M. S.; WARWICK, D. R. N.; SIQUEIRA, L. A. A cultura do coqueiro no Brasil. 3ª Ed. EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2018.

[23] HALDAR, D.; PURKAIT, M. K. A review on the environment-friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements. Chemosphere, [S. l.], v. 264, p. 128523, 2021.

[24] HALDER, P.; KUNDU, S.; PATEL, S.; SETIAWAN, A.; ATKIN, R.; PARTHASARATHY, R.; PAZ-FERREIRO, J.; SURAPANENI, A.; SHAH, K. Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 105, p. 268–292, 2019.

[25] HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. Journal of Hazardous Materials. 158, p. 499-506, 2008.

[26] HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, v.34, n.5, p.451–465, 1998.

[27] HOUFANI, A. A.; ANDERS, N.; SPIESS, A. C.; BALDRIAN, P.; BENALLAOUA, S. Insights from enzymatic degradation of cellulose and hemicellulose to fermentable sugars – a review. Biomass and Bioenergy, [S. l.], v. 134, 105481, mar. 2020.

[28] HU, Y.; WANG, L.; LI, Z. Superheated steam treatment on wheat bran: Enzymes inactivation and nutritional attributes retention, Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie, v. 91, p. 446-452, 2018.

[29] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Produção agropecuária: coco-da-baía. Disponível em: https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/coco-da-baia/br. Acesso em: 1 jul. 2025.

[30] IFELEBUEGU, O. A.; NGUYEN, T. V. A.; UKOTIJE-IKWUT, P.; MOMOH, Z. Liquid phase sorption characteristics of human hair as a natural oil spill sorbent. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 3, 2015, p. 938–943, 2015.

[31] KUMAR, P.; BARRETT, D. M.; DELWICHE, M. J.; STROVE, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for effcient hydrolysis and biofuel production. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 48, p. 3713-3729, 2009.

[32] KUMAR, N. Prem et al. Effect of mercerization on the chemical characteristics of plant-based natural fibers. Materials Today: Proceedings, v. 68, p. 1201–1207, 2022.

[33] LI, B.; ASIKKALA, J.; FILPPONEN, I.; ARGYROPOULOS, D. S. Factors affecting wood dissolution and regeneration of ionic liquids. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.49, n. 5, p. 2477– 2484, 2010.

[34] LUIS-ZARATE, V. H.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, C.; ALATRISTE-MONDRAGON, F.; CHAZARO- RUIZ, L. F.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Coconut endocarp and mesocarp as both biosorbents of dissolved hydrocarbons in fuel spills and as power a source when exhausted. Journal of Environmental Management, v. 211, p. 103-111, 2018.

[35] MAGDALENA, C. P. Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxidade aguda com Daphnia Similis. 2010. 134f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

[36] MAHMOOD, H.; MONIRUZZAMAN, M.; YUSUP, S.; AKIL, H. M. Pretreatment of oil palm biomass with ionic liquids: a new approach for fabrication of green composite board. Journal of Cleaner Production, v. 126, p. 677–685, 2016.

[37] MEIRELLES, A. C. L. E.; CARDOSO, C. K. M.; MOREIRA, Í. T. A.; LOBATO, A. K. C. L. Patent prospecting of biosorbents used for oil and derivatives sorption. Research, Society and Development, v. 11, n. 16, e49311629326, 2022.

[38] MIRANDA, C. S.; FIUZA, R. P.; CARVALHO, R. F.; JOSÉ, N. M. Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava Attalea funifera Martius. Química Nova, São Paulo, v. 38, n. 2, p. 161–165, 2015.

[39] MOHTAR, S. S., BUSU, T. N. Z. T. M., NOOR, A. M. M., SHAARI, N.; MAT, H. An ionic liquid treatment and fractionation of cellulose, hemicellulose and lignin from oil palm empty fruit bunch. Carbohydrate Polymers, v. 166, p. 291-299, 2017.

[40] MORDIM-GIANNETTI, A. A., CAMPOS, P. R.; VIANA, A. P., MARTINEZ, R. P. T., DAMINATO, M., SILVA, R. C., SANTORO, M. A. Influência de líquidos iônicos no tratamento da palha de milho para a produção de bioetanol. The Journal of Engineering and Exact Sciences, v. 3, n. 2, p. 130-143, 2017.

[41] MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology, v. 96, p. 673-686, 2005.

[42] NASCIMENTO, F. N.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

[43] NAKANISH, S. C. Utilização dos componentes lignocelulósicos do bagaço de cana-de-açúcar para produção de membranas. 2010. 258f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

[44] NGUYEN, T. T.; LOC, N. D.; NAM, T. V. Modified methods of oil cleanup with cellulose–based adsorbents: a review. Vietnam Journal of Hydrometeorology, v. 14, p. 96–120, 2023.

[45] NUNES, L. A.; SILVA, M. L. S.; GERBER, J. Z.; KALID, R. De A. Waste green coconut shells : Diagnosis of the disposal and applications for use in other products. Journal of Cleaner Production, [S. l.], v. 255, p. 120169, 2020.

[46] NWADIOGBU, J. O.; AJIWE, V. I. E.; OKOYE, P.A.C. Removal of crude oil from aqueous medium by sorption onhydrophobic corncobs: Equilibrium and kinetic studies. Journal of Taibah University for Science, v. 10, p. 56–63, 2016.

[47] NWANKWERE, E. T.; OMOLAOYE, J. A.; NWADIOGBU, J. O.; NALE, B. Y. Thermal and dimensional stability of NBS-catalyzed acetylated rice husks. Der Chemical Sinica, v. 2, p. 189–196, 2011.

[48] PEREIRA JUNIOR, A. J. ; BULCAO, T. L. M. ; CARDOSO, C. K. M. ; MOREIRA, I. T. A. ; ASSIS, D. J. ; LOBATO, A. K. L. . Mapeamento de Especialidades Químicas que Utilizam Biossurfactantes em Produtos de Cuidados Pessoais como Alternativa mais Sustentável. Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental, v. 11, p. 157-174, 2022.

[49] PERIC, B.; SIERRA, J.; MARTÍ, E.; CRUAÑAS, R.; GARAU, M. A. A comparative study of the terrestrial ecotoxicity of selected protic and aprotic ionic liquids. Chemosphere, v. 108, p. 418–425, 2014.

[50] RABELO, S. C. Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar. 2007. 150f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

[51] RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; GIRI NANDAGOPAL, M. S.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. Journal of Environmental Engineering, v. 2, n. 1, p. 398–414, 2014.

[52] REHMAN, K. ur et al. Closing the loop with pretreatment and black soldier fly technology for recycling lignocellulose-rich organic by-products: a progressive review. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, [S. l.], v. 9, 100630, mar. 2025.

[53] REIS, C. L. B. Aplicação do líquido iônico acetato de 2-hidroxietanolamina (2-HEAA) no pré-tratamento do bagaço de caju. 2016. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade

Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

[54] ROCHA, E. G. A.; COSTA, A. C.; AZNAR, M. Use of Protic Ionic Liquids as Biomass Pretreatment for Lignocellulosic Ethanol Production. Chemical Engineering Transactions, v. 37, p. 397-402, 2016.

[55] ROCHA, E. G. A.; PIN, T. C.; RABELO, S. C.; COSTA, A. C. Evaluation of the use of protic ionic liquids on biomass fractionation. Fuel, v. 206, p. 145–154, 2017.

[56] SABIR, S. Approach of cost-effective adsorbents for oil removal from oily water. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 45, n. 18, p. 1916–1945, 2015.

[57] SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potential of sugarcane straw for ethanol production, Química Nova, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

[58] SATHASIVAM, K.; HARIS, M. R. H. Adsorption Kinetics and Capacity of Fatty Acid Modified Banana Trunk Fibers for Oil in Water. Water Air Soil Pollut, v. 213, p. 413–423, 2010.

[59] SEMERCI, I.; GÜLER, F. Protic ionic liquids as effective agents for pretreatment of cotton stalks at high biomass loading. Industrial Crops & Products, v. 125, p. 588-595, 2018.

[60] SILVA, A. S. Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com líquidos iônicos: efeito na destruturação da parede celular na eficiência da hidrólise enzimática. 2013. 152f. Tese (Doutorado em Bioquímica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

[61] SILVA, A.S.; INOUE, H.; ENDO; T.; YANO, S.; BON, E. P. S. Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw forenzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. Bioresource Technology, v. 101, p. 7402-7409, 2010.

[62] SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. The Journal of Chemical Physics, v. 16, p. 490-495, 1948.

[63] SOARES, D.; DEMEKE, M. M.; FOULQUIÉ-MORENO, M. R.; VELDE, M. V.; VERPLAETSE, A.; FERNANDES, A. A. R.; THEYELEIN, J. M.; FERNANDES, P. M. B. Green coconut mesocarp pretreated by an alkaline process as raw material for bioethanol production. Bioresource Technology, v. 216, p. 744-753, 2016.

[64] SUJITA, S.; SUTANTO, R. Investigation on Hygroscopic Properties of Laminated Composite Bamboo. International Journal of Advances in Engineering and Management, v. 6, n. 10, p. 46–50, out. 2023.

[65] TAHERZADEH, M; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve etanol and biogas production: a review. International Journal of Molecular Sciences, v. 9, p. 1621-51, 2008.

[66] TAN, H. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Pretreatment of lignocellulosic palm biomass using a solvent-ionic liquid [BMIM]Cl for glucose recovery: an optimisation study using response surface methodology. Carbohydrate Polymers, v. 83, n. 4, p. 1862–1868, 2011.

[67] TELLI, M. D.; VALIA, S. P. Acetylation of banana fiber to improve oil absorbency. Carbohydrate Polymers, v. 92, n. 1, p. 328-333, 2013.

[68] THOMAS, N. I. R. Influência de tratamentos superficiais em fibras de licuri na aderência interfacial do compósito com matriz poliéster. 2011. 234f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Ambiental Urbana, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

[69] WANG, J.; ZHENG, Y.; WANG, A. Investigation of acetylated kapok fibers on the sorption of oil in water. Journal of Environmental Sciences, v. 25, n. 2, p. 246-253, 2013.

[70] ZHAO, H.; BAKER, G. A.; COWINS, J. V. Fast enzymatic hydrolysis saccharification of switchgrass after pretreatment with ionic liquids. Biotechnology Progress, v. 26, p. 127-133, 2010.

[71] ZHAO, Lei; SUN, Zhong-Fang; ZHANG, Cheng-Cheng; NAN, Jun; REN, Nan-Qi; LEE, Duu-Jong; CHEN, Chuan. Advances in pretreatment of lignocellulosic biomass for bioenergy production: Challenges and perspectives. Bioresource Technology, [S. l.], v. 343, 126123, 2022.

www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

@editorapoisson

editorapoisson